

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Originalarbeiten

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Becker, G. W. und H. Oberst (Braunschweig), Über das dynamisch-elastische Verhalten von Polyamiden und Polyurethanen in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Wassergehalt (mit 7 Abbildungen und 2 Tabellen) 1

Aus dem Institut für technische Physik, Technische Hochschule Darmstadt

Kaiser, R., Zur Kalt- und Warmverformung von Polyäthylen (mit 10 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen) 8

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Müller, F. H. und Ad. Engelter, Methode zur Messung von Wärmeeffekten bei Zugverformung (mit 3 Abbildungen) 15

Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Dynamit-Actien-Gesellschaft, vormals Alfred Nobel & Co., Werk Schlebusch

Käufer, H. und W. Christmann, Die Messung des Kraftverlaufs beim kurzzeitigen Zerreißen von Kunststoffen durch eine Sprengstoffdetonation mittels Dehnungsmeßstreifen (mit 5 Abbildungen) . 18

Aus dem Institut für techn. Physik, Technische Hochschule Darmstadt

Gast, Th., K. H. Hellwege und E. Kohlhepp, Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid mit und ohne Weichmacher im Temperaturbereich von 70 bis 360°K (mit 7 Abbildungen) 24

Aus der Meß- und Prüfteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen

Würstlin, Franz, Versuch einer molekularen Deutung der äußeren Weichmachung von Hochpolymeren 31

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., München

Veith, H., Dielektrische Eigenschaften des Sorptionswassers in hochpolymeren Isolierstoffen (mit 6 Abbildungen) 36

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Rhodiaceta A.G. Freiburg i. Br.

Sippel, A., Über die elektrostatische Aufladung von hochpolymeren Stoffen (mit 1 Tabelle) 41

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Hosemann, R. und G. Schoknecht, Entfaltung parakristalliner Gitter (mit 7 Abbildungen und 1 Tabelle) 45

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

- Hosemann, R. und D. Joerchel, Modellversuche zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Kleinwinkelstreuung (mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle) 49

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

- Hosemann, R. und R. Bonart, Linienbreite und Kristallitgröße bei Hochpolymeren (mit 7 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen) 53

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

- Bonart, R., Über die Möglichkeit einer hypothesenfreien Analyse axialsymmetrischer Faserstoffdiagramme (mit 3 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen) 57

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds G.m.b.H. Köln

- Kiessig, H., Die Bedeutung von Langperiodeninterferenzen für die Struktur von Hochpolymeren (mit 16 Abbildungen in 37 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 62

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

- Müller, F. H., F. Krum und K. Huff, Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren mit der Verstreckung (Auswirkung äußerer Weichmachung) (mit 1 Abbildung) . . . 74

Aus dem Institut für theoretische Chemie der Norges Tekniske Høgskole, Trondheim (Norwegen)

- Skjerven, O., Über Gleichgewichte und Struktur des flüssigen Schwefels 75

Aus dem chemischen Laboratorium der Osaka Universität, Osaka (Japan)

- Sata, Naoyasu und Hiroji Sasaki, Die Mizellbildung von oberflächenaktiven Substanzen in polaren organischen Lösungsmitteln. (Vorläufige Mitteilung) (mit 3 Abbildungen) 76

Buchbesprechungen 77

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . . 79

Referate 79

Berichtigung 96

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. G. Klages

Physikalisches Univ.-Institut Mainz

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift

Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

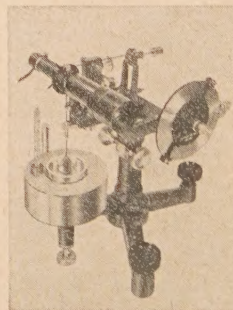
Kolloid-Beihefte

Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy



Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

**A. KRÜSS
HAMBURG 39a**

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Über das dynamisch-elastische Verhalten von Polyamiden und Polyurethanen in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Wassergehalt*)

Von G. W. Becker und H. Oberst (Braunschweig)

Mit 7 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 6. November 1956)

I. Einleitung

Das elastische Verhalten der Polyamide und Polyurethane hängt bekanntlich mehr oder weniger stark vom Wassergehalt dieser Stoffe ab (1). Systematische Messungen hierüber liegen jedoch bisher nicht vor; im allgemeinen war man bisher vorwiegend an der Untersuchung möglichst wasserfreier Proben interessiert. So wurden von Wolf und Schmieder der dynamische Torsionsmodul und die zugehörige innere Dämpfung verschiedener Polyamide und Polyurethane unter Verwendung trockener Proben in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (2). In einer neueren Arbeit (3) dieser Autoren wurden auch einige feuchte Proben untersucht; aus den Meßkurven kann man in diesem Falle bereits entnehmen, daß die Temperaturdispersion vom Feuchtigkeitsgehalt abhängt. Die vorliegende Arbeit bestätigt diesen Befund.

Im Hinblick auf die praktische Anwendung der genannten Materialien ist eine genaue Kenntnis ihres Verhaltens in Abhängigkeit vom Wassergehalt erwünscht; denn man beobachtet z. B. bei Zimmertemperatur für verschiedene Werte der rel. Luftfeuchtigkeit große Unterschiede der elastischen Eigenschaften dieser Werkstoffe, während bei tieferen Temperaturen der Einfluß der Luftfeuchtigkeit wesentlich geringer ist.

Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurden für einige handelsübliche Polyamide und Polyurethane der dynamische Elastizitätsmodul E und der zugehörige Verlustfaktor η des komplexen Elastizitätsmoduls $E^* = E(1 + j\eta)$ bei verschiedenen Wassergehalten in Abhängigkeit von der Frequenz im Bereich von 10 bis 1000 Hz und von der Temperatur

im Bereich von -30 bis $+90^\circ\text{C}$ aus dem Biegeschwingsungsverhalten stabförmiger Meßproben ermittelt. Die hierfür benutzten Meßverfahren wurden bereits in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben (4).

Die im folgenden wiedergegebenen und diskutierten Meßergebnisse zeigen, daß von der Frequenz, der Temperatur und insbesondere vom Wassergehalt abhängige Relaxationsprozesse der Molekülketten das besondere Verhalten der Stoffe bestimmen. Es wird versucht, an Hand der vorliegenden Unterlagen und der Ergebnisse anderer Autoren einen tieferen Einblick in das molekulare Verhalten der Stoffe zu gewinnen. Dem diese Materialien anwendenden Ingenieur oder Konstrukteur können die hier in Form von Kurvenscharen dargestellten Meßergebnisse als Unterlagen für die Beurteilung der Werkstoffeigenschaften dienen.

II. Meßproben

Die untersuchten Stoffe sind in Tab. I aufgeführt¹⁾. Beim Polyamid standen ein fein- und ein grobkristalliner Typ zur Verfügung, die durch unterschiedliche Wahl der Abkühlungsgeschwindigkeiten aus der Schmelze gewonnen wurden. Die Polyurethan-Typen 20 und 50 unterscheiden sich vom Typ 0 durch zusätzlich eingebaute Glykole, die Hetero-Atome oder Seitenketten enthalten. Ihre Kristallisationstendenz ist hierdurch herabgesetzt, und sie zeichnen sich infolgedessen durch größere Weichheit aus (5).

In der letzten Spalte der Tab. I sind für die verschiedenen Stoffe die Sättigungswassergehalte bei 20°C angegeben. Zu ihrer Bestimmung wurden die stabförmigen Proben, die auch für die dynamisch-elastischen Messungen verwendet wurden, zunächst bei 80°C unter normalen atmosphärischen Bedingungen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; auf das so ermittelte Trockengewicht wurde der durch anschließende Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur erzielte Sättigungswassergehalt jeder Probe bezogen. In Abb. 1 sind die in Abhängigkeit von der Lagerungszeit bis zum Erreichen der Sättigungswerte gemessenen Wassergehalte für alle

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

¹⁾ Die Materialproben wurden von den Farbfabriken Bayer, Werk Uerdingen, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1
Zusammenstellung der untersuchten Stoffe

Handelsname	Stoff- bezeichnung	Bezeichnung	Niedermolekulare Bausteine Chemische Formel	Sättigungs- Wassergehalt in Gew.-%
Durethan BK hart	fein grob	Polyamid ϵ -Amino- caprolactam	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-[\text{CH}_2]_5-\text{N}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	10,7 7,9
Durethan U ₀	Poly- urethan	0 1,4-Butylenglykol + Hexamethylen- diisocyanat 1:1	$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}-[\text{CH}_2]_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-[\text{CH}_2]_4- \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	2,1 2,8
Durethan U ₅₀		50		4,1

Stoffe aufgetragen; die Meßwerte sind dabei umgerechnet worden auf eine Stabdicke von 2,2 mm unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme der Proben, deren Breite im Vergleich zur Dicke groß ist, im vorliegenden Bereich der Dicken diesen umgekehrt proportional ist [s. dazu (6)]. Wie Abb. 1 zeigt, beträgt die Lagerungszeit bis zur Sättigung für alle Stoffe etwa 6 bis 8 Wochen.

Für die Untersuchung der dynamisch-elastischen Eigenschaften wurden die Meßproben ebenfalls durch Lagerung in Wasser bei 20 °C auf die gewünschten Werte des Wassergehaltes gebracht. Der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in den Materialien trug eine weitere Lagerung der Proben in wasser-dichter Verpackung über etwa 2 Wochen Rechnung.

III. Meßergebnisse

Gemessen wurden bei allen Stoffen die Frequenzkurven des Elastizitätsmoduls E und des Verlustfaktors η für verschiedene Temperaturen (etwa —30, 0, 20, 50 und 90 °C) und Wassergehalte (etwa 0, $S/2$ und S Gew.-% H_2O ; S = Sättigungswert). Als Beispiel zeigt Abb. 2 die Frequenzkurven von E und η des feinkristallinen Polyamids bei 50,2 °C und drei verschiedenen Wassergehalten. Ähnliche Kurvenbilder wie in Abb. 2 wurden für sämtliche Stoffe bei den verschiedenen Temperaturen und Wassergehalten ermittelt.

In den Kurvenscharen deutet sich stets ein schwaches Dispersionsgebiet an, in dem der E -Modul mit wachsender Frequenz ansteigt, während der Verlustfaktor gleichzeitig maximale Werte annimmt. Für das feinkristalline Polyamid als Beispiel liegt nach Abb. 3, in der die mittleren Frequenzkurven von E und η für alle Temperaturen bei einem bestimmten Wassergehalt aufgetragen sind, das Dispersionsgebiet bei der mittleren Temperatur (24 °C) im Frequenzbereich der Messungen.

Einen geschlossenen Überblick über das Dispersionsverhalten beim feinkristallinen Polyamid geben Abb. 4 und 5, in denen E und η für die Frequenzen 100 und 1000 Hz in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Wassergehalten (Abb. 4) und vom Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 5) aufgetragen sind. Eine Zusammenfassung dieser beiden Abbildungen gibt Abb. 6; sie zeigt in einer Darstellungsweise, die bei Abhängigkeit einer Kenngröße von zwei Veränderlichen häufig benutzt wird [vgl. z. B. (7) (8)], Kurven konstanter Werte von E und η als Funktion des Wassergehaltes und der Temperatur bei der Frequenz 100 Hz. Diese Art der Darstellung ist besonders für praktische Zwecke von Vorteil, weil sie einen schnellen Überblick über das Verhalten eines Stoffes gestattet.

Ähnliche Kurvenscharenbilder wie beim feinkristallinen Polyamid wurden für alle übrigen untersuchten Stoffe gemessen. Einen unmittelbaren Vergleich der Absolutwerte der Dispersionsstufen und der Verlustfaktormaxima, sowie der Temperaturlagen der Dispersionsgebiete sämtlicher Stoffe erlaubt Abb. 7. Hierin sind die Temperaturkurven von E und η bei 100 Hz

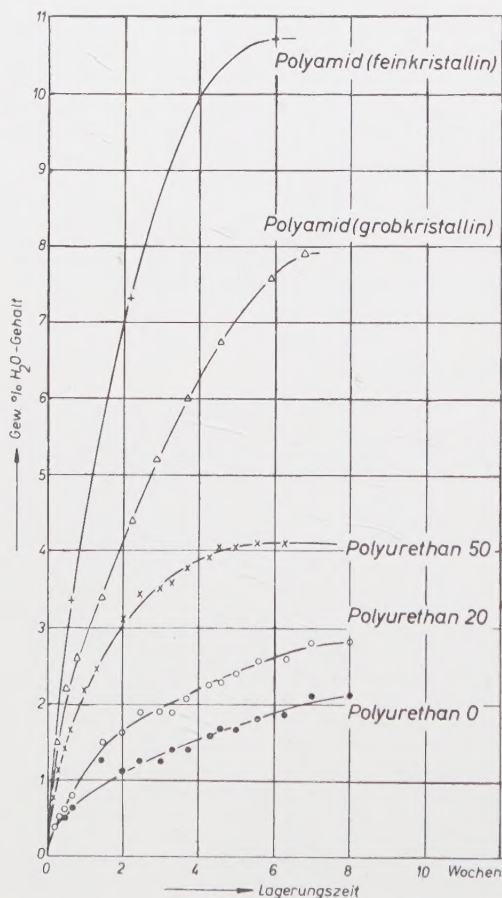


Abb. 1. Wassergehalt verschiedener Polyamide und Polyurethane in Abhängigkeit von der Lagerungszeit in Wasser bei 20 °C (Probendicke 2,2 mm)

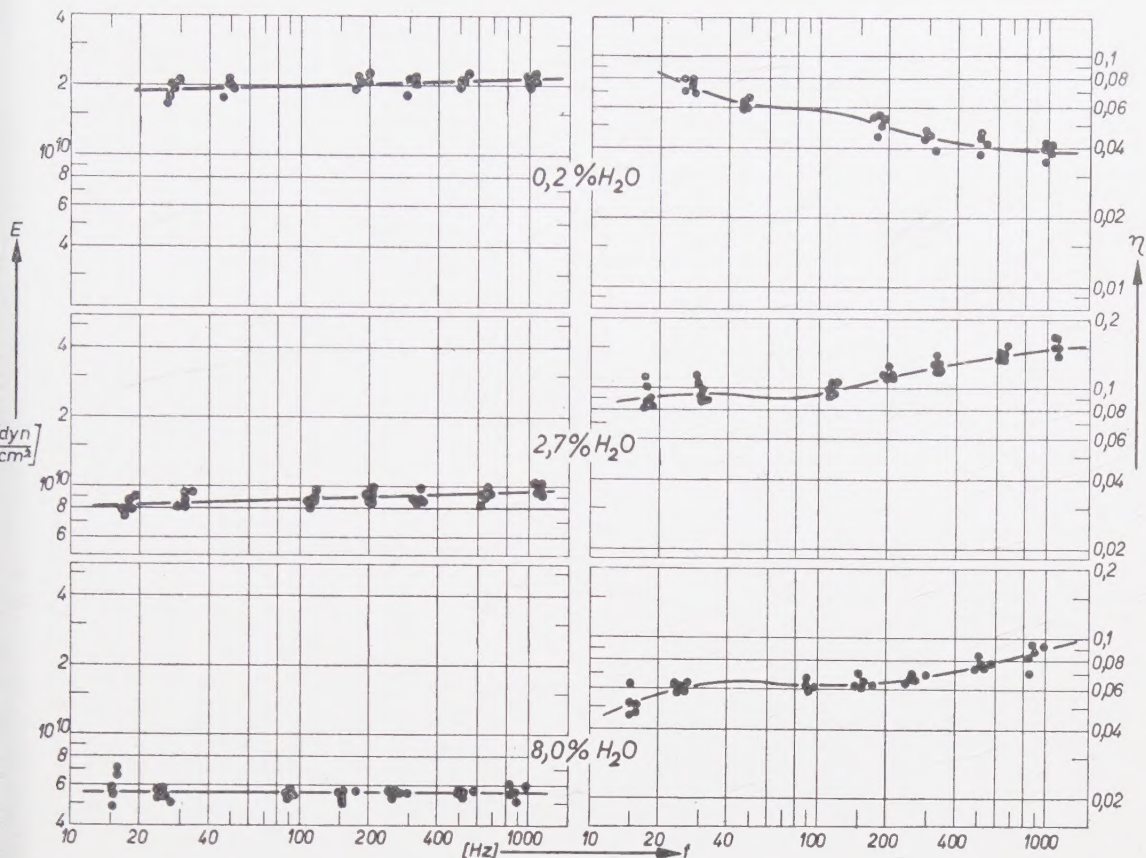


Abb. 2. Polyamid (feinkristallin). Gemessene Frequenzkurven von E und η bei 50,2 °C und drei verschiedenen Wassergehalten. Meßpunkte bestimmt an 5 gleichartigen Proben

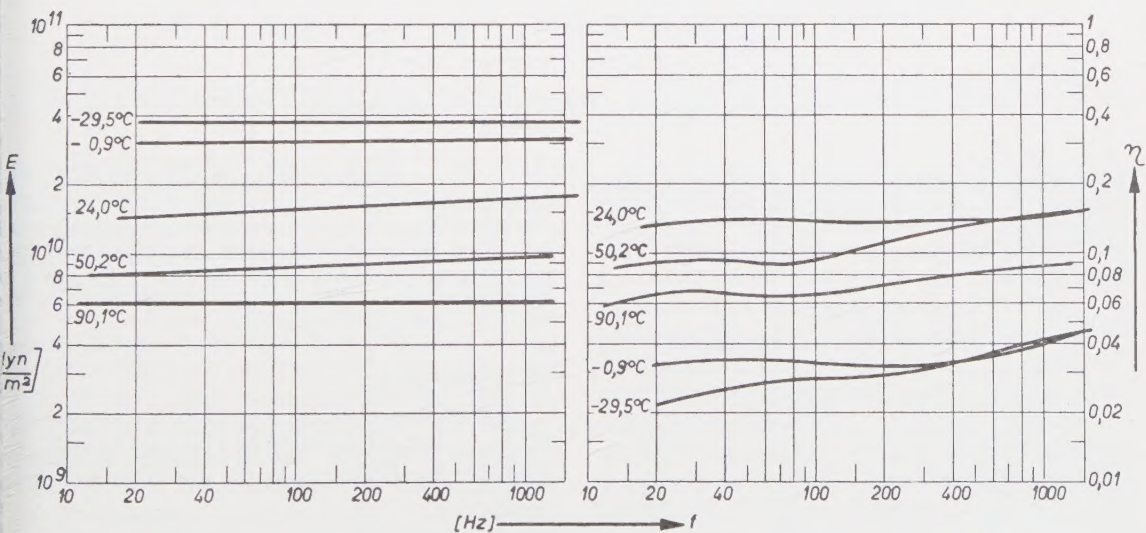


Abb. 3. Polyamid (feinkristallin). Frequenzkurvenscharen von E und η bei einem Wassergehalt von 2,7 Gew.-%. Parameter: Temperatur

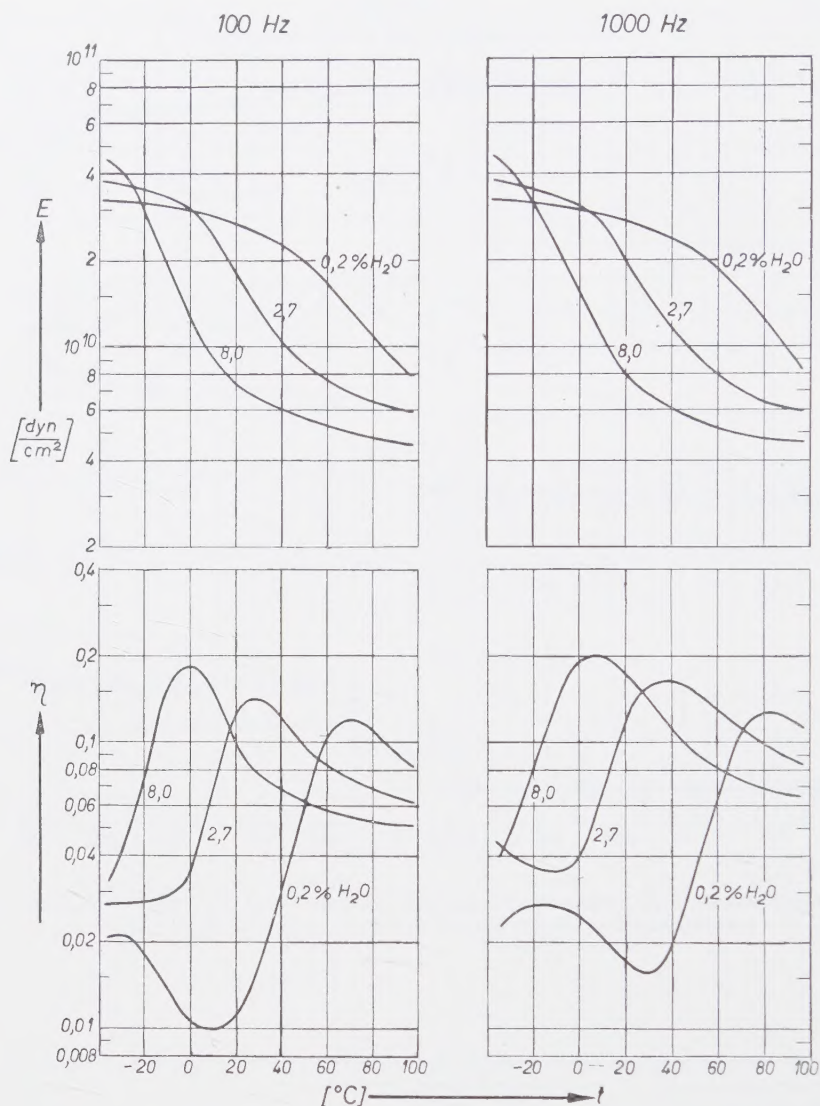


Abb. 4. Polyamid (feinkristallin). Temperaturkurvenscharen von E und η bei zwei verschiedenen Frequenzen. Parameter: Wassergehalt

und drei verschiedenen Wassergehalten für die in Tab. 1 aufgeführten Materialien zusammengestellt. Als Bezugswassergehalte wurden Werte nahe bei 0, $S/2$ und S Gew.-% gewählt; die genauen Werte sind in Tab. 2 aufgeführt²⁾.

Tabelle 2

In Abb. 7 gewählte Werte des Wassergehaltes

Stoffbezeichnung	Wassergehalt etwa $S/2$	Gew.-% etwa S
Polyamid (feinkr.)	5,1	8,0
Polyamid (grobkr.)	3,7	7,6
Polyurethan 0	1,0	2,1
Polyurethan 20	1,3	2,8
Polyurethan 50	1,9	3,8

²⁾ Der Vergleich der Werte S in Tab. 2 mit den wahren Sättigungswassergehalten in Tab. 1 zeigt, daß

Aus dem Verlauf der Wasseraufnahme-Kurven der verschiedenen Stoffe (s. Abb. 1) folgt, daß der Vergleich der Werte E und η bei diesen Wassergehalten sinnvoll ist; denn bei gleichen äußeren Bedingungen (Luftfeuchtigkeit, Zeitdauer) sollte sich bei allen Stoffen etwa der gleiche relative (auf die Sättigungswerte bezogene) Wassergehalt einstellen.

IV. Diskussion

Die Kurvenscharen von E und η zeigen bei allen untersuchten Stoffen Dispersionsgebiete und Verlustfaktormaxima als Folgeerscheinungen.

diese bei den dynamisch-elastischen Messungen nicht in jedem Falle erreicht wurden. Die Werte $S/2$ beziehen sich jedoch stets auf die wahren Sättigungswassergehalte (genauer Wert: $0,47 \cdot S$).

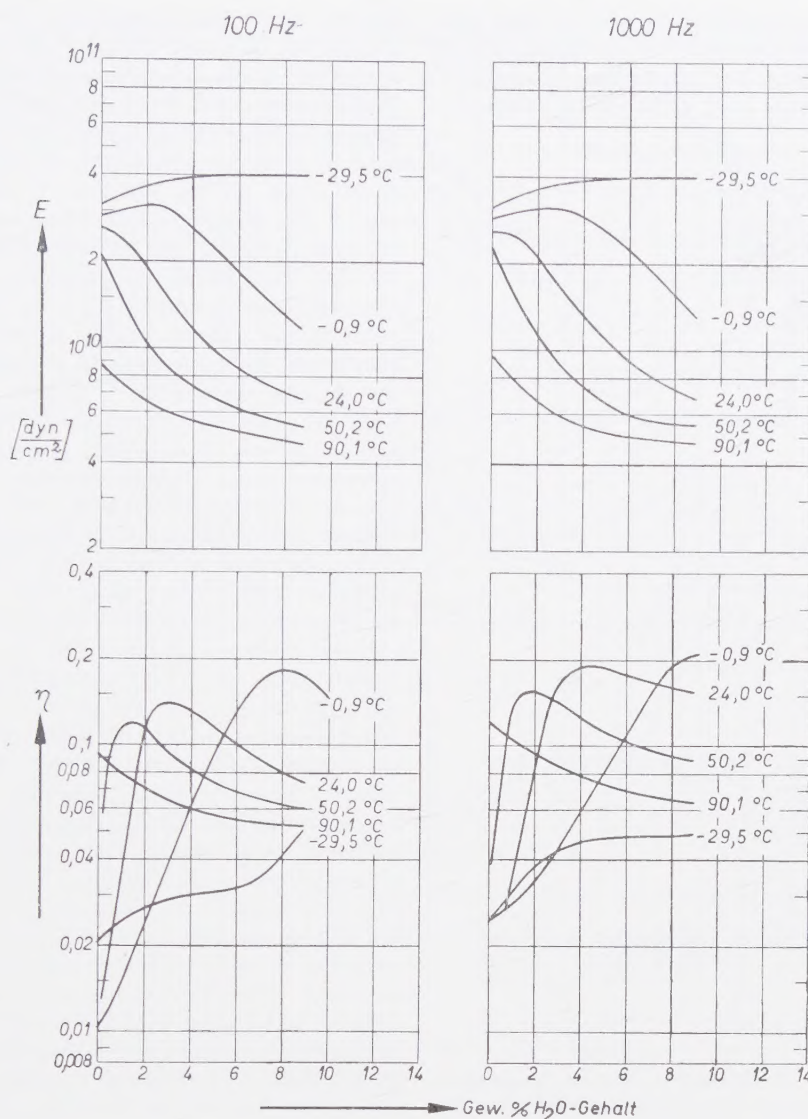


Abb. 5. Polyamid (feinkristallin). Kurvenscharen von E und η in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei zwei verschiedenen Frequenzen. Parameter: Temperatur

nung molekularer Relaxationsprozesse. Während dieses Verhalten in Abhängigkeit von der Frequenz wegen des relativ schmalen Meßfrequenzbereiches nicht sehr deutlich ist, lassen die Kurven von E und η als Funktionen der Temperatur oder des Wassergehaltes die mechanische Dispersion klar erkennen (s. das Beispiel Abb. 4 u. 5). Das eingebaute Wasser erhöht dabei die Beweglichkeit der relaxierenden Molekülkettensegmente: mit zunehmendem Wassergehalt werden die Stoffe weicher, das Dispersionsgebiet verlagert sich nach tieferen Temperaturen. Gleichzeitig werden die Dispersionsstufe des E -Moduls und der Absolutwert des Verlustfaktormaximums größer [s. auch (3)].

Der bereits eingangs erwähnte Befund der unterschiedlichen Abhängigkeit der dynamisch-elastischen Eigenschaften der Stoffe vom Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen wird durch die vorliegenden Meßergebnisse bestätigt: Abb. 5 und 6 zeigen z. B. für das feinkristalline Polyamid, daß sich der E -Modul genügend weit unterhalb 0°C mit dem Wassergehalt kaum ändert, während die Änderungen bei Raumtemperatur und darüber erheblich sind; ähnlich ist das Verhalten des Verlustfaktors. Auch bei den übrigen Stoffen wird dieser Befund bestätigt; denn nach Abb. 7 sind die dynamisch-elastischen Eigenschaften sämtlicher Stoffe bei gleichen äußeren Bedingungen praktisch gleich.

Das Dispersionsverhalten der partiell kristallinen Polyamide und Polyurethane ist im Vergleich zu dem bei amorphen Hochpolymeren gemessenen [vgl. z. B. (2) (9)] verhält-

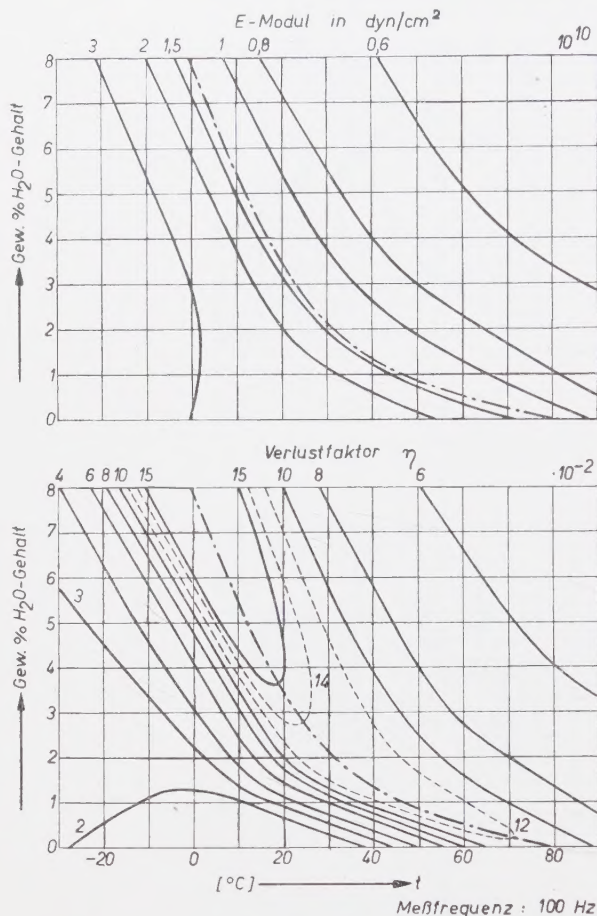


Abb. 6. Polyamid (feinkristallin). Kurven konstanter Werte von E und η als Funktion des Wassergehaltes und der Temperatur. Frequenz 100 Hz

nismäßig schwach ausgeprägt: der E -Modul ändert seinen Wert nur um eine Größenordnung, und der Verlustfaktor beträgt im Maximum nur etwa 0,2 (s. Abb. 7) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Wolf und Schmieder (2) (3)³⁾.

Man findet ein ähnliches Verhalten bei gefüllten Kunststoffen; bei diesen wird die für das ungefüllte Material gemessene Dispersionsstufe des E -Moduls mit zunehmendem Einbau von Füllkörpern durch die verstärkte Anhebung des E -Moduls im gummi-elastischen Bereich verkleinert, und gleichzeitig

³⁾ Das dort als Maß für die Dämpfung benutzte $\log$. Dekrement A hängt mit dem Verlustfaktor η für genügend kleine Dämpfungen durch die Beziehung $A = \pi \cdot \eta$ zusammen.

nimmt auch das zugehörige Verlustfaktor-maximum kleinere Werte an (9). Es liegt daher nahe, die kristallinen Bereiche bei den Polyamiden und Polyurethanen in diesem Sinne als Füllstoffteilchen aufzufassen. Nimmt man an, daß der kristalline Anteil beim Polyamid etwa 50 bis 60 Vol.-% beträgt⁴⁾, so ergibt die abschätzende Rechnung nach (9) für den E -Modul der nichtkristallinen Phase bei den Temperaturen oberhalb des Dispersionsgebietes (s. dazu Abb. 5) Werte nahe 10^9 dyn/cm^2 ; diese liegen wesentlich höher als die bei amorphen (nicht gefüllten) Stoffen im gummi-elastischen Bereich gemessenen [vgl. (9), Abb. 6]⁵⁾. Eine plausible Erklärung hierfür geben Wolf und Schmieder. Sie sprechen vom Relaxationsverhalten „verspannt-amorpher“ Bereiche: auf die zwischen benachbarten kristallinen Bereichen liegenden ungeordneten Kettenteile wirken die geordneten Teile verspannend oder verhärtend, was einer Erhöhung des E -Moduls auch in der nichtkristallinen Phase des Stoffes entspricht.

Mit dem ähnlichen molekularen Aufbau der untersuchten Stoffe (s. Tab. 1, Spalte 4) läßt sich deren prinzipiell gleiches dynamisch-elastisches Verhalten erklären. Die geringen quantitativen Unterschiede der verschiedenen Polyurethan-Typen ergeben sich aus der mit steigender Typen-Nummer abnehmenden Kristallinität (vgl. Abschn. I): bei geringerem kristallinen Anteil nimmt der E -Modul bei Temperaturen oberhalb des Dispersionsgebietes niedrigere Werte an und der Maximalwert des Verlustfaktors entsprechend höhere, außerdem verlagert sich das Dispersionsgebiet entsprechend der größeren Beweglichkeit der Ketten in den verspannt-amorphen Bereichen bei kleinerer Kristallinität etwas nach tieferen Temperaturen (s. Abb. 7). Bei der Aufnahme von Wasser wird dieses im wesentlichen in den nicht kristallinen Bereichen der Stoffe eingebaut (2); hieraus ergibt sich z. B. der unterschiedliche Sättigungswassergehalt bei den verschiedenen Polyurethantypen.

Abschließend sei noch auf das bei den Polyamiden bei tiefen Temperaturen auftretende sekundäre Maximum des Verlustfaktors hingewiesen (s. Abb. 7), das auch von Wolf und

⁴⁾ Diese Annahme beruht auf den in mehreren Arbeiten angegebenen Werten der maximalen Kristallinität im Polyamid [vgl. z. B. (10) (11) (12) (13)].

⁵⁾ Um für den E -Modul der nichtkristallinen Phase Werte der Größenordnung 10^8 dyn/cm^2 zu erhalten, die etwa denen (ungefüllter) amorpher, gummielastischer Stoffe entsprechen würden, müßte man den kristallinen Anteil mit etwa 90 Vol.-% ansetzen, was nach den unter ⁴⁾ zitierten Arbeiten unmöglich ist.

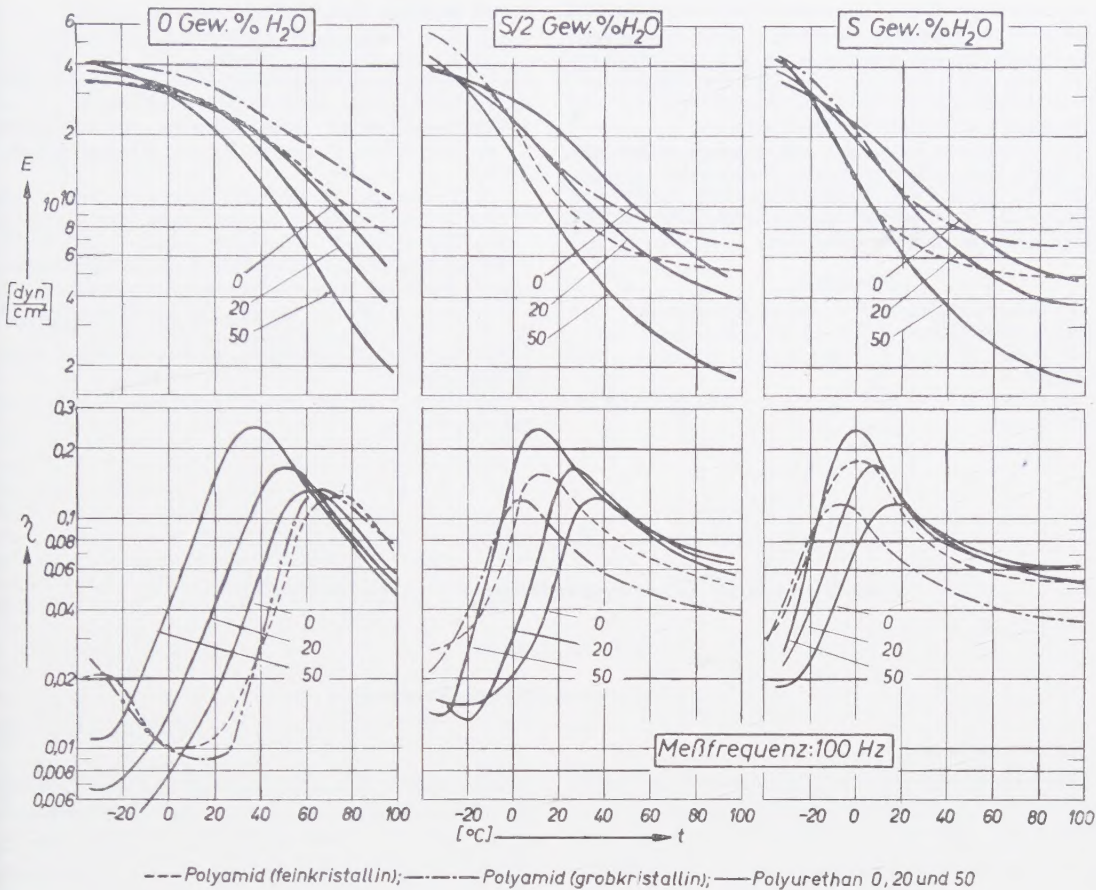


Abb. 7. Temperaturkurven von E und η verschiedener Polyamide und Polyurethane bei drei Wassergehalten (0, $S/2$ und S Gew.-% H_2O ; S = Sättigungswassergehalt). Frequenz 100 Hz

Schmied der gemessen wurde (2)⁶, und ferner auf die Abhängigkeit des E -Moduls vom Wassergehalt bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 5): bei $-29,5^\circ C$ nimmt der E -Modul mit dem Wassergehalt zunächst zu und bleibt erst oberhalb etwa 4 Gew.-% konstant. Zur Deutung dieses Verhaltens geben Messungen der Dichte von Fäden (6) und der Diffusion durch Folien (14) den Hinweis, daß beim Polyamid das Wasser bis zu mittleren Gehalten (etwa 3 bis 5 Gew.-%) ohne wesentliche Volumenvergrößerung eingebaut wird, während für größere Wassergehalte eine dem Einbau entsprechende Volumenvergrößerung zu beobachten ist. Es scheint hiernach, daß die bis zu 4 Gew.-% eingebauten Moleküle unterhalb des Dispersionsgebietes verhärtend wirken und dadurch zu einer Erhöhung des E -Moduls führen.

⁶) Es wird dort der Relaxation amorpher Kettenteile zugeordnet, die infolge sterischer Einflüsse behindert sind, z. B. durch Amidgruppen, die in wirksamer Nähe keinen Bindungspartner gefunden haben.

Die Verfasser der vorliegenden Arbeit sind den Farbenfabriken Bayer AG, Werk Urdingen, zu Dank verpflichtet für die Genehmigung, die mit den von ihnen hergestellten Meßproben erzielten Ergebnisse zu veröffentlichen. Zu danken haben sie ferner Herrn Dipl.-Ing. W. Weidmann (Farbenfabriken Bayer) für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise und den technischen Assistentinnen Fräulein M. L. Angelroth und Frau R. Schmitt für ihre Mitwirkung bei den Messungen und deren Auswertung.

Zusammenfassung

Die Abhängigkeit des dynamisch-elastischen Verhaltens verschiedener Polyamide und Polyurethane von der Frequenz, der Temperatur und insbesondere vom Wassergehalt wurde untersucht. Gemessen wurden zu diesem Zweck der dynamische Elastizitätsmodul und der zugehörige Verlustfaktor im Bereich $10 \cdots 1000$ Hz und $-30 \cdots +90^\circ C$. Es wurde auf molekularen Relaxationsprozessen beruhende mechanische Dispersion mit der zugehörigen maximalen Absorption in Abhängigkeit von allen drei Veränderlichen beobachtet. Das Wasser erhöht die Beweglichkeit der relaxierenden Molekül-

kettensegmente. Wenn man die Stoffe bei gleichen relativen Wassergehalten (bezogen auf die Sättigungswerte) vergleicht, sind die Unterschiede ihres Verhaltens gering; dies gilt sowohl für die Lage der Dispersionsgebiete als auch für die Höhe der Dispersionsstufen und die Beträge der Verlustfaktormaxima.

Das molekulare Verhalten, insbesondere dessen Abhängigkeit vom aufgenommenen Wasser, das zu Anomalien im Verlauf des Elastizitätsmoduls führt, wird an Hand der vorliegenden Meßresultate und der Ergebnisse anderer Autoren diskutiert.

Schrifttum

- 1) Firmentaschenbuch „Bayer-Kunststoffe“ der Farbenfabriken Bayer AG, S. 127 ff. (Leverkusen 1955).
- 2) Wolf, K. und K. Schmieder, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
- 3) Wolf, K. und K. Schmieder, Ric. Scientif. **25** (1955), Suppl.

- 4) Becker, G. W., Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).
- 5) Höchtlen, A., Kunststoffe **42**, 303 (1952).
- 6) Weidmann, W., Durethan BK hart, als Konstruktionswerkstoff für den Maschinenbau, Druckschrift der Farbenfabriken Bayer AG (Leverkusen 1955).
- 7) Reddish, W., Trans. Far. Soc. **46**, 459 (1950).
- 8) Würstlin, F. und H. Klein, Kunststoffe **46**, 3 (1956).
- 9) Becker, G. W. und H. Oberst, Kolloid-Z. **148**, 6 (1956).
- 10) Würstlin, F., Z. angew. Phys. **2**, 431 (1950).
- 11) Marx, P., C. W. Smith, A. E. Worthington und M. Dole, J. phys. Chem. **59**, 1015 (1955).
- 12) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren Bd. III, S. 272 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
- 13) Sandeman, I. und A. Keller, J. Polymer Sci. **19**, 401 (1956).
- 14) Müller, F. H. und E. Hellmuth, Kolloid-Z. **144**, 125 (1955).

Aus dem Institut für technische Physik, Technische Hochschule Darmstadt

Zur Kalt- und Warmverformung von Polyäthylen*)

Von R. Kaiser

Mit 10 Abbildungen in 39 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 23. November 1956)

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallinität von Polyäthylen ist aus Dichte-, Röntgen-, UR- und thermischen Messungen bekannt. Auch durch Dehnen bei 20° C wird die Größe des kristallinen Anteils von Polyäthylenfolien beeinflusst (1). Will man den Einfluß der Dehnung bei höheren Temperaturen untersuchen, so muß man folgende wichtige Stufen durchlaufen: 1. Ungedehnte Folie bei 20° C. 2. Ungedehnte Folie bei der Verformungstemperatur (60–80° C). 3. Gedehte Folie bei der Verformungstemperatur. 4. Warmgedehnte Folie bei Zimmertemperatur. Beim Schritt 1 → 2 wird die Kristallinität mit Sicherheit ab-, beim Schritt 3 → 4 dagegen zunehmen.

Wir haben uns nun folgende Fragen gestellt: a) Ändert sich der Anteil der kristallinen Bereiche beim Gesamtprozeß (1 → 4)? b) Ist die Ausrichtung der Kristallite von der Temperatur abhängig (2 → 3)? Um diese Fragen zu beantworten, haben wir das UR-Spektrum von Polyäthylenfolien bei den jeweiligen Stufen gemessen.

Für das Bandendublett bei 13,8 μ , das meist für Aussagen über das Verhältnis kri-

stallin-amorph¹⁾ herangezogen wird, beträgt die Absorptionskonstante im Bandenmaximum etwa $5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Die Dicke der zu untersuchenden Polyäthylenfolien muß daher zwischen 5 und 50 μ liegen. Innerhalb dieses Schichtdickenbereichs liefert von Schwingungen der CH_2 -Gruppen nur noch die Deformationsschwingung bei 6,8 μ eine der Messung zugängliche Absorption. Da für die 6,8 μ -Bande²⁾ die Absorptionskonstante im Bandenmaximum bei etwa $1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ liegt, muß man sich bei Messung der 6,8 μ - und 13,8 μ -Bande an derselben Folie auf Schichtdicken von 5–25 μ beschränken.

Wir haben nun gleichzeitig an den verformten Folien (unverformte Folie etwa 20 μ) das Dublett bei 13,8 μ mit den Komponenten bei 13,7 μ und 13,9 μ und die Bande bei 6,8 μ gemessen. Davon ist die 13,7 μ -Komponente allein kristallin³⁾, die 13,9 μ -Komponente kristallin und amorph und die 6,8 μ -Bande (2) neben amorphem vielleicht auch kristallinen Bereichen zuzuschreiben⁴⁾. Von

¹⁾ Amorph ist stets im Sinne von nichtkristallin zu verstehen.

²⁾ Nach UR-Untersuchungen mittels Gitterspektrographen handelt es sich um mehrere Komponenten (2), die jedoch mit unserem Prismenspektrographen nicht aufgelöst werden können.

³⁾ Literaturangabe in (1).

⁴⁾ Gemeint ist natürlich: Die Schwingungen der CH_2 -Gruppen von Ketten, die kristallin bzw. amor-

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

einem Vergleich der Ergebnisse an den 3 genannten Banden ist ein Beitrag zur Beantwortung der Frage zu erwarten, in welchem Maße kristalline Bereiche am Zustandekommen der Banden bei $13,9\mu$ und $6,8\mu$ beteiligt sind⁴⁾.

Hinweise auf Messung und Auswertung

Die folgenden Bemerkungen betreffen nur Abweichungen gegenüber der früheren Anordnung und Auswertung (1) (3).

Der Spannrahmen zur Dehnung der Folien befindet sich in einem heizbaren Metalltopf mit NaCl-Fenstern und kann von außen betätigt werden. So läßt sich die UR-Absorption vor und nach Verformung der Folien bei höheren Temperaturen messen. Ein Propeller sorgt für Luftumwälzung und damit weitgehenden Temperaturausgleich im Innern der Apparatur. Die Lufttemperatur wurde mit einem Thermoelement in unmittelbarer Nähe der Folien gemessen und als Verformungstemperatur angegeben. Die Dehnungsgeschwindigkeit war bei allen Proben einheitlich⁵⁾. Ebenso erfolgte Aufheizen und Abkühlen der Proben in der Apparatur mit etwa der gleichen Geschwindigkeit. In etwa 40 min wurde die Probe von 70°C auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Schichtdicken haben wir durch Ausmessen der Interferenzen im Wellenlängenbereich von $6,5\text{--}15\mu$ bestimmt. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicken setzt die Kenntnis des Brechungsindex voraus, da sich aus der Lage der Interferenzmaxima und -minima nur das Produkt Schichtdicke mal Brechungsindex ergibt. Der Brechungsindex für Polyäthylen wird meist angegeben mit $n_D = 1,51$, er ist jedoch unseres Wissens im UR nicht genau bekannt. Aus sorgfältigen Vergleichsmessungen der mit einem Optimeter⁶⁾ bestimmten Schichtdicke und des aus Interferenzen gewonnenen Produktes Schichtdicke mal Brechungsindex folgte ein Brechungsindex von $n = 1,55$, wobei der Fehler einige Prozent nicht überschreitet. Die Genauigkeit der mit diesem Wert für n gemessenen Schichtdicke scheint uns größer zu sein als bei anderen Methoden, da wir die bei verformten Proben manchmal nicht ganz einheitliche Schichtdicke an der gleichen Stelle der Folie bestimmen, an der auch die Absorption gemessen wird.

Für quantitative Vergleiche muß man die Absorptionsstärke $\int K_\nu d\nu$ (Absorptionsfläche) kennen. Deshalb haben wir die Banden derjenigen Folien planimetriert, die im ungedehnten Zustand orientierungsfrei waren. In anderen Darstellungen haben wir nur die Absorptionskonstanten im Bandenmaximum wiedergegeben, die für kleine Dehnungen bis 200% der Absorptionsstärke nahezu proportional sind, da sich die Halbwertsbreite mit der Dehnung nur wenig ändert.

Ausgangsfolien ohne Orientierung

Zur Beantwortung der Frage a) genügt es, das UR-Spektrum der ungedehnten Folie (Stufe 1) und das Spektrum derselben, bei

hohen Bereichen angehören, tragen zu der jeweiligen Absorption bei.

⁵⁾ Obwohl wir absichtlich in einer Versuchsreihe die Dehnungsgeschwindigkeit um den Faktor 100 variiert haben, ergab sich kein Einfluß auf die Meßergebnisse.

⁶⁾ Optisches Dickenmeßgerät der Fa. Carl Zeiss.

höheren Temperaturen gedehnten Folie nach Abkühlen auf Zimmertemperatur (Stufe 4) zu kennen. Messungen bei höheren Temperaturen (Stufen 2, 3) sind zur Beantwortung der Frage b) erforderlich. Auf diese Frage soll erst im Rahmen der Diskussion eingegangen werden. Daher beziehen sich alle folgenden Darstellungen, mit Ausnahme der Abb. 1, auf die Zustände 1 und 4.

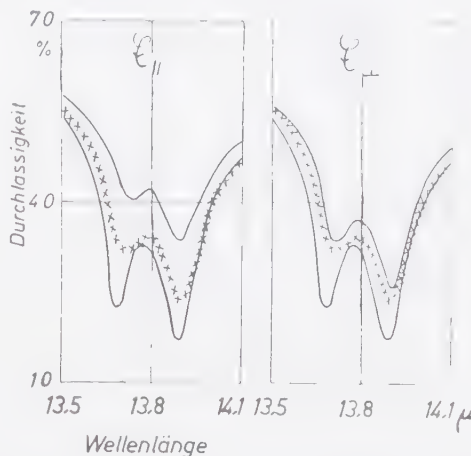


Abb. 1. — unten: Lösungsmittelfolie aus Polyäthylen ungedehnt bei 20°C , $\times\times\times$ ungedehnt bei 60°C . — oben: gedehnt um 45% bei 60°C und gemessen bei 60°C . $\epsilon_{||}$ und $\epsilon_{\perp}$ bezogen auf Dehnungsrichtung

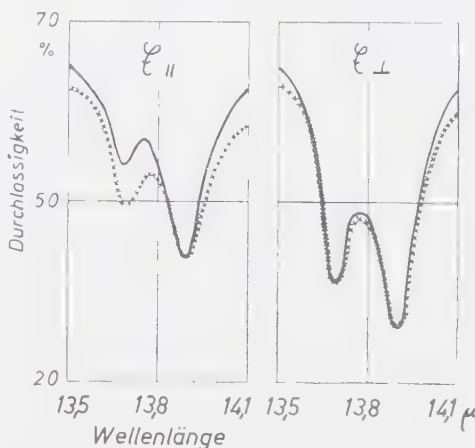


Abb. 2. Folien dehnung 45%; Verformungstemperatur: 20°C , $\times\times\times$ 60°C ; Meßtemperatur 20°C

In der ersten Abbildung sei in einem Übersichtsbeispiel das UR-Spektrum für Stufe 1, 2, 3 in Abb. 2 für Stufe 4 angegeben. Einzelheiten enthält die Satzbeschriftung. Bei den Schritten 1 $\rightarrow$ 2 (Erwärmen) bzw. 3 $\rightarrow$ 4 (Abkühlen) nimmt infolge der Änderung des kristallinen Anteils die „kristalline Komponente“ bei $13,7\mu$ in bekannter Weise (4) ab bzw. zu. Beim Schritt 2 $\rightarrow$ 3 (Dehnen der Folie bei 60°C) ist zu beachten, daß die Dicke der gedehnten Folie kleiner ist als die der ungedehnten; daher nimmt die Durchlässigkeit zu. Die durch Dehnung bewirkte Orientierung der Ketten

in Zugrichtung führt zu einer größeren Durchlässigkeit für $\mathcal{E}_{\parallel}$ als für $\mathcal{E}_{\perp}$ ⁷⁾. Auffällig ist, daß die 13,7 μ -Komponente durch Warmdehnung offensichtlich weniger

gedehnten Folie entnimmt man, daß die kristallinen Bande bei 13,7 μ für $\mathcal{E}_{\parallel}$ bei der kaltverformten Folie wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei der warmverformten.

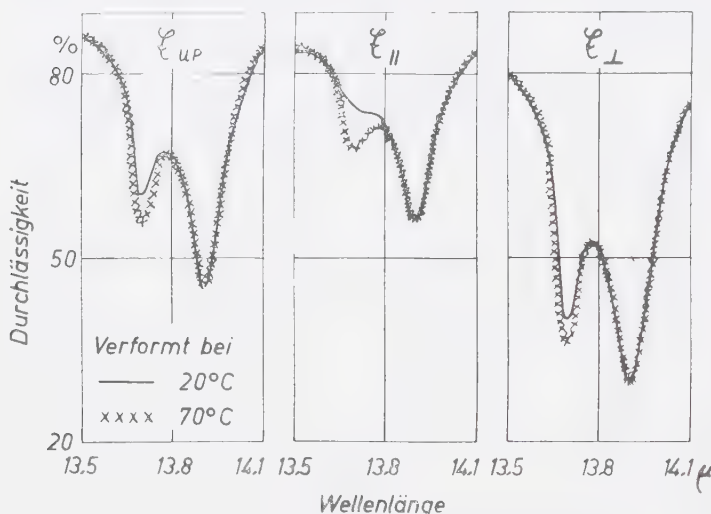


Abb. 3. Probendehnung 105%; Verformungstemperatur: — 20°C, $\times \times \times$ 70°C; Meßtemperatur 20°C

stark abgebaut wird als durch Kaltverformung (1). Diese Tatsache zeigt sich deutlich in Abb. 2 bei Schritt 4 (bei 60°C gedehnte Folie nach Abkühlen auf 20°C). Aus dem Vergleich der Spektren einer warm- und kalt-

annehmen, daß Kaltverformung zusätzlich eine Zerstörung der Kristallite bewirkt (1). Anders verhält es sich jedoch mit den warmverformten Folien. Bei diesen – man betrachte die 70°C-Kurve – wird $K_{\parallel}$ bei allen Dehnungen größer gefunden als bei kaltverformten Folien. Das bedeutet, daß in warmverformten Proben nach Abkühlen auf Zimmertemperatur eine größere Anzahl von Kristalliten unter größeren Winkeln zur Zugrichtung¹⁰⁾ vorhanden ist als bei kaltverformten (bezogen auf gleiche Dehnung¹¹⁾). Aber nicht nur $K_{\parallel}$ auch $K_{\perp}$ wird nach Abb. 4 in der warmverformten Folie größer gefunden als in der kaltverformten. Daraus muß man schließen, daß die Gesamtkristallinität der warmverformten Probe nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die der bei Zimmertemperatur verformten Folie übertrifft. Die Auswertung dieser Ergebnisse unter Berücksichtigung der Orientierung folgt im letzten Abschnitt.

Betrachtet man die Zahlenwerte für $K_{\parallel}$ und $K_{\perp}$, so stellt man fest, daß die Verformungstemperatur in stärkerem Maße $K_{\parallel}$ (Kristallite senkrecht zur Zugrichtung) als $K_{\perp}$ [Kristallite parallel zur Zugrichtung¹²⁾] beeinflusst. Das kommt deutlich in dem dichroitischen Verhältnis zum Ausdruck. Dieses liegt im gesamten Dehnungsbereich für 70°C Verformungstemperatur über der für 20°C Verformungstemperatur eingetragenen Kurve.

einer Zunahme der Absorptionskonstanten senkrecht zur Zugrichtung (bzw. Abnahme von $K_{\parallel}$).

⁸⁾ Die Ausgangsfolien stammen aus benachbarten Bereichen eines größeren Folienstücks.

⁹⁾ Zur genauen Auswertung siehe letzten Abschnitt.

¹⁰⁾ Die „Richtung des Kristalliten“ wird gleichgesetzt der „Richtung der Ketten“, die ihm angehören.

¹¹⁾ Inwieweit es gerechtfertigt ist, auf gleiche Dehnung zu beziehen, siehe letzten Abschnitt.

¹²⁾ Selbstverständlich tragen alle Kristallite mit Ausnahme der genau parallel zur Zugrichtung liegenden zu $K_{\parallel}$ bei. Genau senkrecht zur Zugrichtung stehende Kristallite leisten aber den größten Beitrag (Faktor $\cos^2\alpha$, wobei α = Komplementwinkel zwischen Zug- und Kettenrichtung).

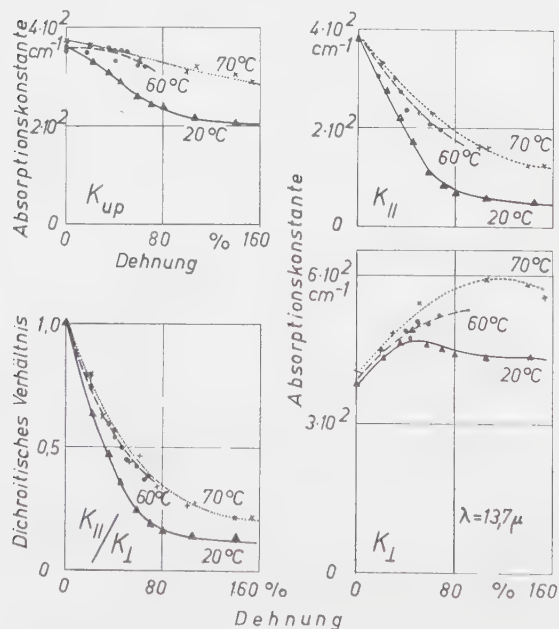


Abb. 4. Absorptionskonstanten im Bandenmaximum bei 13,7 μ und dichroitische Verhältnisse für Lösungsmittelfolien, gedehnt bei 20°C, 60°C und 70°C. Meßtemperatur 20°C

⁷⁾ Da die gemessene rocking-Schwingung senkrecht zu den Kettenachsen erfolgt und diese sich bei Dehnung in die Zugrichtung einstellen, führt Orientierung zu

Zusammenfassend entnehmen wir also der Abb. 4 eine höhere Kristallinität, aber geringere Ausrichtung der kristallinen Bereiche für die warmverformte und wieder abgekühlte Folie gegenüber der kaltverformten.

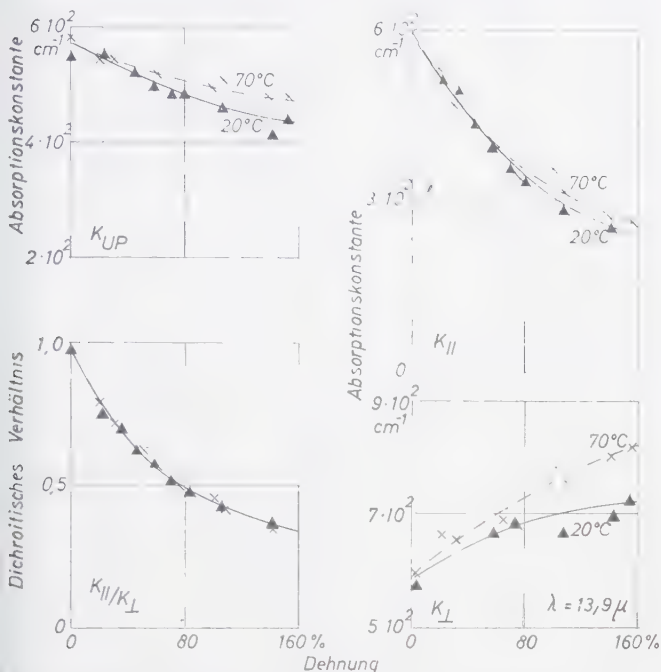


Abb. 5. Zusammenstellung der Ergebnisse für die 13,9 μ-Komponente bei den gleichen Folien wie in Abb. 4

In Abb. 5 haben wir Absorptionskonstanten und dichroitisches Verhältnis bei 2 Verformungstemperaturen für die 13,9 μ-Komponente wiedergegeben. Ähnlich wie in Abb. 4 liegen auch hier die K -Kurven der warmverformten Folie über denen der kaltverformten. Die Unterschiede sind jedoch für die 13,9 μ-Komponente wesentlich geringer als für die 13,7 μ-Komponente. Zum Verständnis der hier gefundenen kleinen Unterschiede bei der 13,9 μ-Bande muß man bedenken, daß sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche zur 13,9 μ-Absorption beitragen. Nach dieser Vorstellung ist es vielleicht plausibel, daß der Einfluß der Verformungstemperatur auf beide Banden 13,7; 13,9) im gleichen Sinne erfolgt, für die 13,9 μ-Komponente jedoch geringer ist. Ähnlich wie bei der 13,9 μ-Komponente findet man auch für die 6,8 μ-Bande nur ganz geringfügige Unterschiede, wenn man die Verformungstemperatur der Folien verändert (Abb. 6). Offensichtlich nimmt die 13,7 μ-Komponente, die von der Verformungstemperatur stark abhängig ist, eine Sonderstellung ein. Hier soll noch an Hand der Abb. 4, 5 u. 6 darauf hingewiesen werden, daß die dichroitischen Verhältnisse (stets an derselben Folie gemessen) der 13,7 μ-Komponente kleiner, die der 6,8 μ-Bande größer als die der 13,9 μ-Komponente sind¹³⁾. Da es sich in allen Fällen um Schwingungen der CH₂-Gruppen handelt, die zu Ketten miteinander

verknüpft sind, ist dieses Ergebnis vielleicht zunächst überraschend. Es ist zu vermuten, daß im unterschiedlichen Beitrag der kristallinen Bereiche – die sicher stärker ausgerichtet sind als die nichtkristallinen – zu den einzelnen Banden die Ursache für dieses Verhalten zu suchen ist.

Ausgangsfolien mit Orientierung

Während durch Gießen aus Lösung hergestellte dünne Folien beim Dehnen (vor allem bei höheren Temperaturen) leicht reißen, kann man technische Folien noch bei 80°C verformen. Man muß bei diesen technischen Folien allerdings in Kauf nehmen, daß sie bereits vor der Verformung eine Orientierung besitzen (Abb. 7a) (1). In Abb. 7b sind die nach Wiederabkühlung gemessenen UR-Spektren von 3 jeweils um 135% gelehnten Folien [Dehnung senkrecht zur Vorzugsrichtung (1)] einander gegenübergestellt. Man sieht hier sehr deutlich den Einfluß der Verformungstemperatur auf das Spektrum. Während in der kaltverformten Folie für $\mathcal{E}_{\parallel}$ die 13,7 μ-Komponente nur noch andeutungsweise vorhanden ist, tritt sie in der bei 80°C verformten Probe merklich hervor. Für $\mathcal{E}_{UP}$ und $\mathcal{E}_{\perp}$ finden wir bei kaltverformten Folien die 13,7 μ-Komponente schwächer, in der bei 80°C gedehnten jedoch stärker als die 13,9 μ-Komponente. Das Spektrum der bei 60°C gedehnten Folie nimmt deutlich eine Mittelstellung zwischen der kalt- und der bei 80°C verformten Probe ein. Auffällig ist, daß das Verhältnis der maximalen Absorptionskonstanten der 13,7 μ- zur 13,9 μ-Komponente für die bei 80°C verformte Probe größer ist als für die ungedehnte (Abb. 7a). Daraus kann man

folgen, daß Verformung bei höheren Temperaturen nicht wie bei tiefen Temperaturen zu einer Abnahme, sondern zu einer Zunahme der Kristallinität in Polyäthylenfolien führt.

Ebenso wie für Lösungsmittelfolien haben wir auch

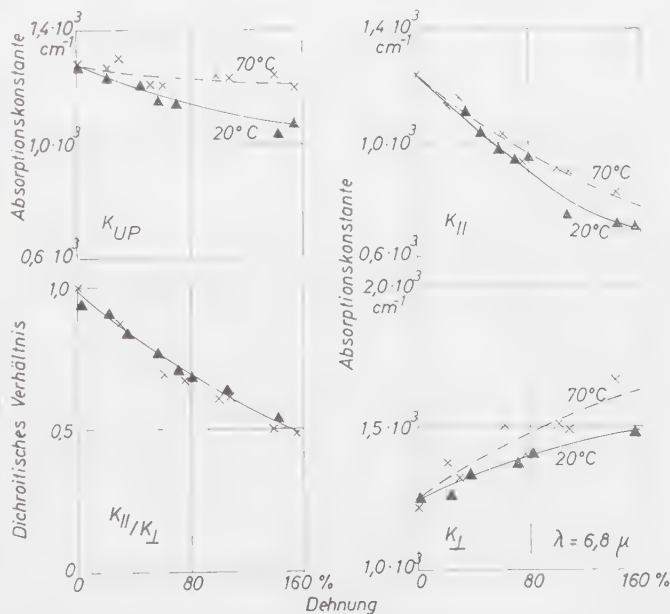


Abb. 6. Zusammenstellung der Ergebnisse für die 6,8 μ-Bande bei den gleichen Folien wie in Abb. 4

¹³⁾ Das dichroitische Verhältnis der 6,8 μ-Bande ist auch bei Dehnungen bis 500% größer als das der 13,9 μ-Komponente (7).

für diese technischen Folien die Absorptionskonstanten im Bandenmaximum bei $13,7\mu$ zusammengestellt (Abb. 8). Ein grober Überblick ergibt, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie in Abb. 4. K_{UP} , $K_{\parallel}$ und $K_{\perp}$ sind bei gleicher Dehnung um so größer, je höher die

Abb. 4 u. 8) haben wir entnommen, daß nur bei Kaltverformung die Zahl der Kristallite in größerem Umfang abnimmt. Zur Deutung der Kristallitzerstörung sei auf Überlegungen

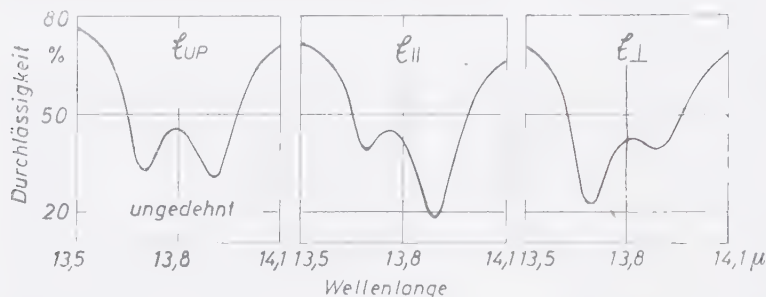


Abb. 7a. Spektrum einer ungedehnten technischen Polyäthylenfolie bei 20°C . Auch in Abb. 7 und 8 sind $\epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp}$ bezogen auf Dehnungsrichtung

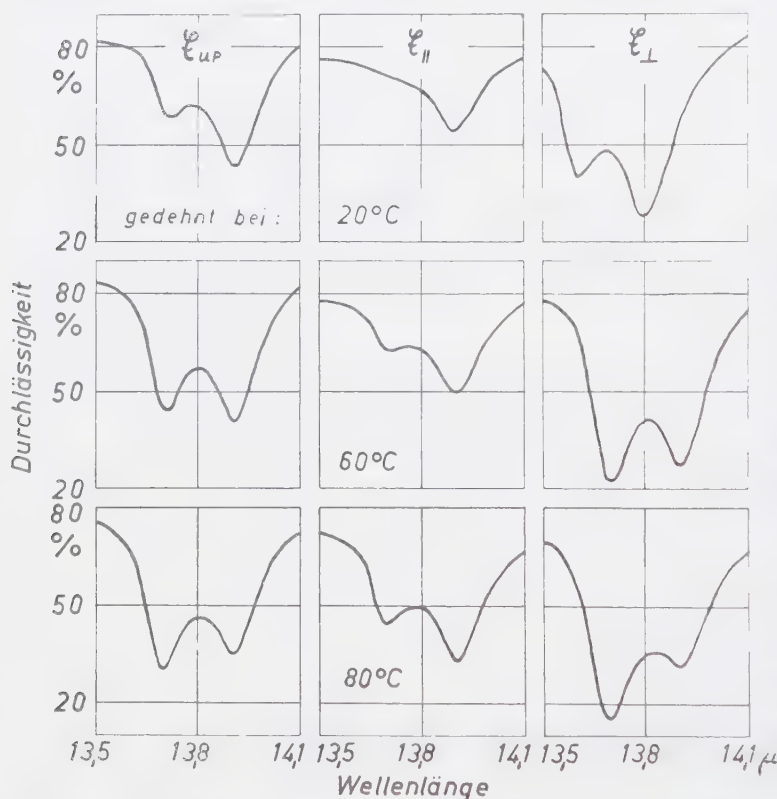


Abb. 7b. Technische Folien gedehnt um 135% senkrecht zur Vorzugsrichtung (1) bei 20°C , 60°C und 80°C . Meßtemperatur 20°C

Verformungstemperatur ist. Daraus folgt, daß die Kristallinität in verformten Folien mit der Verformungstemperatur anwächst und sogar größer werden kann als in der ungedehnten Probe. Für eine quantitative Betrachtung eignen sich jedoch technische Folien wegen ihrer Vororientierung weniger gut als Lösungsmittelfolien. Die im nächsten Abschnitt angestellten Betrachtungen können jedoch sinngemäß angewandt werden.

Diskussion

Aus den in den vorigen Abschnitten wiedergegebenen Meßergebnissen (insbesondere

won Bunn u. Alcock (5) hingewiesen. Wir geben die Abb. 5 dieser Arbeit (5) als Abb. 9 wieder. Man erkennt darin deutlich zwei Grenzfälle für die Kristallitauflösung im Polyäthylen. Bei Scherbeanspruchung (a) muß die äußere Zugkraft gegen die vielen Bindungskräfte angehen, die zwischen den Ketten wirksam sind. Die Kristallite erweisen sich in diesem Fall als recht stabil. Anders jedoch, wenn man die äußere Zugkraft schräg oder gar senkrecht zur Richtung der Kristallite wirken läßt (b). Ein Kettenglied nach dem anderen wird aus dem Kristallverband befreit. Kristalline Bereiche, die unter größeren Winkeln zur Zugrichtung liegen, werden also besonders leicht aufgelöst.

Mit dieser Modellvorstellung sind unsere Ergebnisse in guter Übereinstimmung. Starke Abnahme von $K_{\parallel}$ (b) und nur geringfügige Änderung von $K_{\perp}$ (a) im Falle der Kaltverformung¹⁴⁾.

Um auf irgendwelche Veränderungen, die durch Dehnen der Folien hervorgerufen werden, schließen zu können, muß man die Gesamtabsorption kennen. Falls nur Richtungsänderungen vorliegen, bleibt die Gesamtabsorption konstant. Zur Berechnung der Gesamtabsorption ist neben $K_{\parallel}$ und $K_{\perp}$ auch noch die Kenntnis der Absorptionskonstanten für die Schwingungsrichtung senkrecht zu $\epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp}$ notwendig (3. Komponente). Unter Zuhilfenahme von Symmetriebetrachtungen ist eine rechnerische Erfassung dieser 3. Komponente in manchen

¹⁴⁾ Die bei geringen Dehnungen beobachtete Zunahme von $K_{\perp}$ rührt vom Einschwenken der Kristallite in die Zugrichtung her. Vielleicht erfolgt auch in gewissem Umfang eine Neubildung von kristallinen Bereichen, bevorzugt in kleinen Winkeln zur Zugrichtung.

Fällen möglich (1) (6). Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei Zylindersymmetrie um die Dehnungsrichtung. In diesem Fall ist die Absorptionskonstante in Richtung der Dicke gleich $K_{\perp}$.

gen Folien, die im ungedehnten Zustand orientierungsfrei waren, die Absorptionsstärke $\int K_{\nu} d\nu$ (Absorptionsfläche) der Komponenten bei $13,7 \mu$ und $13,9 \mu$ bestimmt und nach Gl. [2 b] $n/k_{0\nu} d\nu$ berechnet. Die Ergebnisse sind in

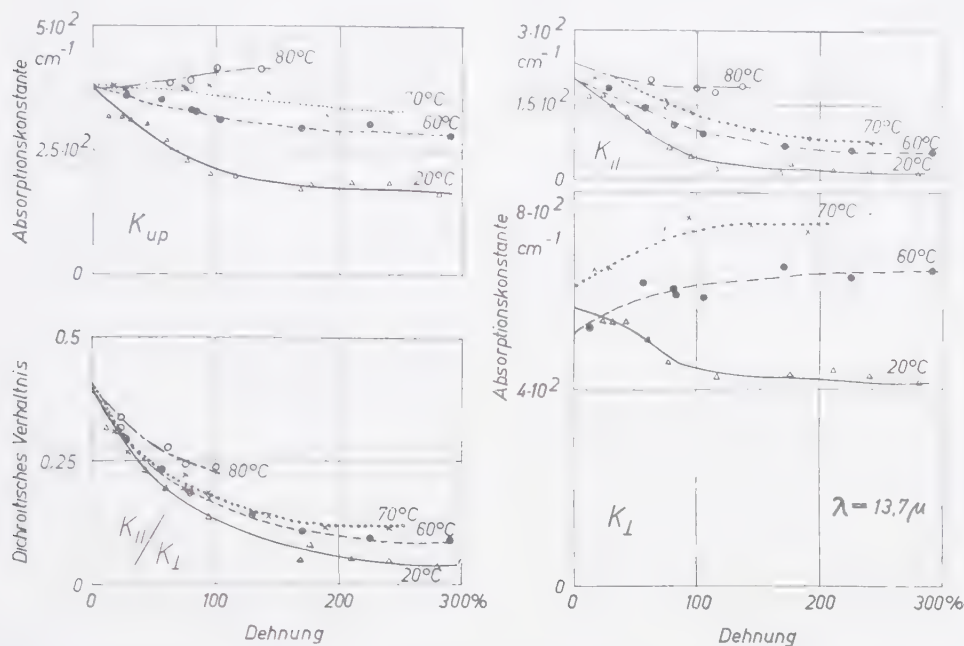


Abb. 8. Absorptionskonstanten im Bandenmaximum bei $13,7 \mu$ und dichroitische Verhältnisse für technische Folien gedehnt bei 20°C , 60°C , 70°C und 80°C senkrecht zur Vorzugsrichtung. Meßtemperatur 20°C

Liegen alle n (cm^{-3}) Dipole mit dem Beitrag k_0 (cm^2) parallel, so führen sie zu einer Absorptionskonstanten (1)

$$K = nk_0 (\text{cm}^{-1}) \quad [1a]$$

bzw. zu einer Absorptionsstärke¹⁵⁾

$$\int K_{\nu} d\nu = n \int k_{0\nu} d\nu (\text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1}). \quad [1b]$$

Im Falle der Zylindersymmetrie erhält man nk_0 bzw. $n \int k_{0\nu} d\nu$, wenn man die Absorptionskonstanten bzw. Absorptionsstärken in den 3 Koordinatenrichtungen wie folgt addiert (6):

$$nk_0 = K_{\parallel} + 2K_{\perp} (\text{cm}^{-1}), \quad [2a]$$

$$n \int k_{0\nu} d\nu = \int K_{\parallel} d\nu + 2 \int K_{\perp} d\nu (\text{cm}^{-1} \text{sec}^{-1}). \quad [2b]$$

Diese nk_0 - bzw. $n \int k_{0\nu} d\nu$ -Werte müssen bei verschiedenen Dehnungen miteinander verglichen werden, um zu entscheiden, ob sich die Gesamtzahl der Dipole (n) oder der Adsorptionsakt ($\int k_{0\nu} d\nu$) geändert hat.

Wir haben nun von allen Spektren derjeni-

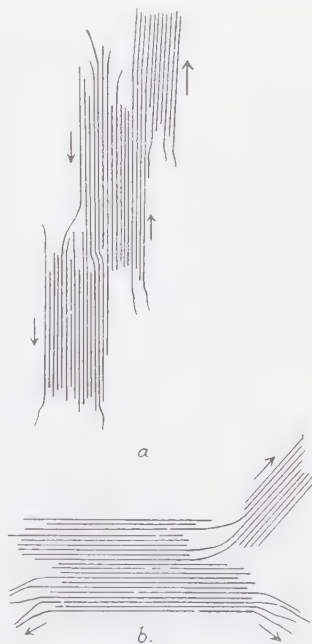


Abb. 9. Die beiden Grenzfälle für Kristallitauflösung nach Bunn und Alcock (5)

¹⁵⁾ Sind Absorptionsstärke und Absorptionskonstante im Bandenmaximum einander proportional, so ist es gleichgültig, ob man zu Vergleichen K_{max} oder $\int K_{\nu} d\nu$ heranzieht.

Abb. 10 wiedergegeben. Man entnimmt aus Abb. 10a eine Abnahme von $n/k_{0v}dv$ für $\lambda = 13,7 \mu$ in der kaltverformten Folie (20°C), dagegen eine Zunahme in der warmverformten Folie (70°C). Anders verhält sich $n/k_{0v}dv$ für $\lambda = 13,9 \mu$. $(n/k_{0v}dv)_{13,9}$ steigt in der warmverformten und kaltverformten Folie mit wachsender Dehnung an, und zwar verschieden stark, je nach der Verformungstemperatur¹⁶⁾. Betrachtet man als Maß für

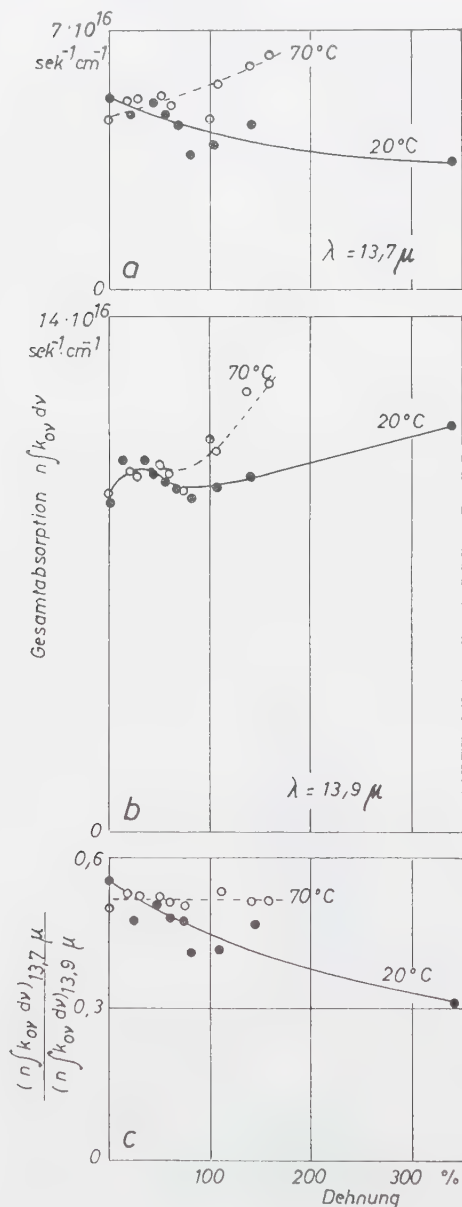


Abb. 10a–c. a u. b: Unter Berücksichtigung der Orientierung berechnete Gesamtabsorptionsstärken für $\lambda = 13,7 \mu$ und $13,9 \mu$ bei den Verformungstemperaturen 20°C und 70°C . c: Verhältnisse der Gesamtabsorptionsstärken bei den beiden Verformungstemperaturen

die Kristallinität das Verhältnis (4, 3)

$$k = \frac{(n/k_{0v}dv)_{13,7}}{(n/k_{0v}dv)_{13,9}}$$

so folgt aus Abb. 10c als Ergebnis¹⁷⁾: Kaltverformung führt zu einer Abnahme des kristallinen Anteils, Warmverformung (je nach Verformungstemperatur) zu Konstanz oder Zunahme der Kristallinität (vgl. auch die Spektren der Abb. 7 bei 80°C Verformungstemperatur).

Man wird sich natürlich fragen, ob die unterschiedliche Kristallinität durch einen verschiedenen Mechanismus bei Kalt- und Warmverformung verursacht wird (Frage b der Einleitung). Zur Beantwortung dieser Frage muß das UR-Spektrum außer in Stufe 1 und 4 auch noch in den Stufen 2 und 3 gemessen werden. Die abnehmende Ausrichtung (zunehmendes dichroitische Verhältnis) der kristallinen Bereiche (Abb. 4 u. 8) mit wachsender Verformungstemperatur (Meßtemperatur 20°C) reicht für eine Klärung nicht aus, da nach der Warmverformung beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zu den ausgerichteten kristallinen Bereichen neue Kristallite hinzutreten, über deren Richtungsverteilung man nichts weiß¹⁸⁾. Aus einigen Messungen (auch aus Abb. 1 u. 2) folgt als Ergebnis: das bei höheren Verformungstemperaturen gemessene dichroitische Verhältnis (und damit die Ausrichtung der Kristallite) ist etwa ebenso groß wie nach Abkühlen auf Zimmertemperatur, mit Bestimmtheit größer als bei Kaltverformung. Damit ist sichergestellt, daß die bei Kalt- und Warmverformung ablaufenden Prozesse verschieden sind. Für die Deutung kann man

¹⁶⁾ Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Abb. 7 [geringfügiger Einfluß der Verformungstemperatur auf $(K_{\max})_{13,9}$] besteht für $(n/k_{0v}dv)_{13,9}$ eine merkliche Abhängigkeit von der Dehnungstemperatur. Beim Planimetrieren (Abb. 10) wird eben die Gesamtfläche (einschließlich des Ausläufers) erfaßt. Hätte man in Abb. 10b $n/k_{0v}dv$ berechnet, jeweils aus den Produkten $K_{\max}$ mal Halbwertsbreite, so würde man nur einen geringfügigen Einfluß der Verformungstemperatur auf $(n/k_{0v}dv)_{13,9}$ finden. An den Schlußfolgerungen in bezug auf eine Änderung der Kristallinität bei Dehnung ändert sich durch die andere Auswertung jedoch nichts.

¹⁷⁾ Zu der gleichen Schlußfolgerung kommt man auch wenn man nur die Ergebnisse nach Abb. 10a heranzieht und annimmt, daß der Absorptionsakt $n/k_{0v}dv$ von der Dehnung unbeeinflusst bleibt. Die Änderung von $(n/k_{0v}dv)_{13,7}$ mit der Dehnung wird dann nur durch die geänderte Zahl der kristallinen Bereiche verursacht.

¹⁸⁾ Es ist einmal denkbar, daß sich die beim Abkühlen neu bildenden Kristallite der Richtungsverteilung der schon vorhandenen Kristallite anpassen (auch „Wachsen“ der Kristallite). Zum anderen können aber auch die „neuen“ Kristallite eine mehr isotrope Richtungsverteilung besitzen als die „alten“.

folgende Vorstellung zugrunde legen: Bei Kaltverformung erfolgt eine teilweise Zerstörung der Kristallite durch Zerreißen, vor allem der Kristallite, die unter größeren Winkeln zur Zugrichtung liegen¹⁹). Bei Warmverformung²⁰) dagegen drehen viele Kristallite in die Zugrichtung hinein oder bilden sich nach Ausrichten der Ketten in Zugrichtung beim Abkühlen in gesteigertem Umfang neu. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß es experimentell sehr schwierig wäre, nicht auf gleiche Dehnung, sondern auf gleiche Zugspannung zu beziehen. Für die Aussage: Bei Kaltverformung Abnahme, bei Warmverformung (je nach Temperatur) dagegen Konstanz oder auch Zunahme der Kristallinität ist es unerheblich, ob wir in den Einzeldarstellungen als Abszissenmaßstab Dehnung oder Zugspannung wählen. Bei Zahlenangaben über die Änderung der Kristallinität muß jedoch stets berücksichtigt werden, daß wir unsere Angaben auf gleiche Dehnung beziehen.

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. Hellwege wiederum sehr für sein Interesse am Fortgang der Arbeit. In dankenswerter Weise teilte die Forschungsgesellschaft Kunststoffe

¹⁹) Siehe Fußnote 12).

²⁰) Wesentlich für die Art der Prozesse ist die Größe der Verformungstemperatur.

den UR-Spektrographen, die Fa. Norvin, Heilsbrunn, Polyäthylenfolien zur Verfügung.

Zusammenfassung

Polyäthylenfolien werden bei 20—80° C verformt und die UR-Banden 6,8 μ , 13,7 μ und 13,9 μ in Abhängigkeit von der Dehnung gemessen. Unter Berücksichtigung der Orientierung wird die Gesamtabsorption der Dipole $n \int k_{0p} dv$ für die Banden 13,7 μ und 13,9 μ berechnet. Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis

$$\frac{(n \int k_{0p} dv)_{13,7}}{(n \int k_{0p} dv)_{13,9}}$$

der Kristallinität proportional ist, ergibt sich: Kaltverformung führt zu einer Abnahme, Warmverformung je nach Verformungstemperatur zu Konstanz oder Zunahme der Kristallinität.

Aus der Messung der dichroitischen Verhältnisse bei Zimmertemperatur und bei höheren Verformungstemperaturen folgt, daß die Ausrichtung der kristallinen Bereiche in kaltverformten Folien am größten ist und mit steigender Verformungstemperatur abnimmt.

Schrifttum

- 1) Kaiser, R., Kolloid-Z. **149**, 84 (1956). Dort auch Literaturzusammenstellung.
- 2) Rugg, F. M., J. J. Smith und L. H. Wartman, J. Pol. Sci. **11**, 1 (1953).
- 3) Kaiser, R., Kolloid-Z. **148**, 168 (1956).
- 4) Stein, R. S. und G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. **22**, 1993 (1954).
- 5) Bunn, C. W. und T. C. Alcock, Trans. Farad. Soc. **41**, 317 (1945).
- 6) Sandeman, I. und A. Keller, J. Pol. Sci. **19**, 401 (1956).
- 7) Loew, A., Diplomarbeit Darmstadt 1956 (nicht veröffentlicht).

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Methode zur Messung von Wärmeeffekten bei Zugverformung*)

Von F. H. Müller und Ad. Engelter

Mit 3 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 7. September 1956)

Mechanische Verformungen sind mit Wärmeeffekten verbunden, teils reversibler, teils reversibler Art (1). Derartige Wärmeeffekte spielen bei der Aufstellung einer Energiebilanz der Verformung eine Rolle. Außerdem können sie, je nach Führung des Verformungsprozesses, den Ablauf der Verformung beeinflussen (2). Obwohl es indirekte Methoden (3) gibt, die schon gewisse Einsichten in die bei der Verformung stattfindenden Wärmeprozesse erlauben, besteht doch ein Bedürfnis zur unmittelbaren meßtechnischen Erfassung.

Falls man nicht mit großen Kräften und entsprechend groß dimensionierten Proben arbeiten will, sind die auftretenden Wärmen sehr gering und erfordern eine Methode von hoher Meßempfindlichkeit. In vielen Fällen ist sogar nur die Untersuchung kleiner Proben technisch möglich. Z. B. lassen sich Borsten nur unterhalb eines Durchmessers von ca. 4 mm „kaltverstrecken“. Es besteht zusätzlich Grund zur Annahme, daß, wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Materials, die Kaltverstreckung bei sehr dünnen Objekten, insbesondere bei Fasern, anders als bei diesen eben noch bearbeitbaren dicken Proben abläuft (4). Für die Schaffung einer hochempfindlichen Meßmethode sprechen also neben der Vermeidung großer Verfor-

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-Tagung München am 7. September 1956.

mungskräfte und der dazu notwendigen hohen mechanischen Stabilität des Gerätes weitere physikalische Gründe.

Man kann abschätzen, daß es sich bei den erforderlichen Probendimensionen (Menge 10–50 mg) um Wärmemengen von $\frac{1}{100}$ bis einer halben kleinen Kalorie handelt, die innerhalb einiger Sekunden bis zu einer halben Stunde entwickelt werden. Wesentlich ist für den vorgenannten Zweck aber weiter, daß auch endotherme Prozesse erfaßt werden können, da bei den reversiblen mechanischen Effekten sowohl Erwärmungen wie Abkühlungen auftreten können.

Wird eine in der Mittelachse eines zylindrischen Gefäßes befindliche Probe einer Dehnung unterworfen – das eine Ende der Probe ist am Boden des Zylinders befestigt, das andere Ende bzw. die an ihm befindliche Klammer über einen Zugdraht, der durch Quecksilberdichtungen läuft, zur Durchführung der Verstreckung nach außen geführt –, so entsteht bei Temperaturänderung der Probe infolge der mechanischen Deformation im Gefäß eine Änderung des Gasdruckes. Anstatt den zeitlichen Verlauf der Druckänderung unmittelbar zu messen, wählen wir eine Differenzanordnung. Der Zylinder, in dem verformt wird, ist über ein Differentialmanometer gegen einen zweiten gleichartigen geschaltet. In diesem zweiten befindet sich als „Phantom“ eine elektrische Heizwendel von etwa gleicher Gestalt und Größe. Das Differentialmanometer steuert eine elektrische Regelanordnung dergestalt, daß im zweiten Zylinder eine elektrische Heizleistung so entsteht, daß das Manometer in die Null-Lage zurückgeführt wird. Registriert man das Quadrat des Heizstromes als Maß der elektrischen Heizleistung, so stellt es unmittelbar den Wärmestrom als Funktion der Zeit dar. Das Integral über die Kurve entspricht der zu messenden Wärme. Übrigens gibt diese Kurve für homogene Verformung zugleich den zeitlichen Gang der Tem-

peratur der Probenoberfläche wieder. Durch Vorheizung des Phantoms ist diese Anordnung auch geeignet, endotherme Effekte anzuzeigen.

Das Arbeiten des Gerätes hängt wesentlich von den erreichbaren Zeitkonstanten für die Einstellung ab. Es hängt ferner davon ab, wie weit es gelingt, hinreichende Nullpunkt Konstanz über Zeiten von 10 Minuten bis zu einigen Stunden zu erreichen. Wesentlich ist weiter die Tatsache, daß der Probendurchmesser und die Probenlänge sowie die Form der Probe auf das Meßergebnis keinen der sonstigen Fehlergrenzen übersteigenden Einfluß ausüben. Alle diese Bedingungen konnten durch entsprechende Konstruktion erreicht und durch entsprechende Kontrollen in ihrer Richtigkeit geprüft werden.

Als Meßempfindlichkeit wurde mit den jetzigen Mitteln 10^{-4} cal pro Sekunde erzielt, wobei dieser Wärmestrom einem Ausschlag von 2 mm bei maximal möglichen Ausschlägen von 8 cm entspricht. Die erreichte Zeitkonstante der Einstellung liegt in der Größenordnung von 10 sec und läßt sich bei Benutzung von Wasserstoff als Füllgas noch auf 3 sec herabsetzen. Die Nullpunkt Konstanz beträgt bei sorgfältiger Temperierung 10^{-7} cal/sec $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ cal/h, wobei der Gang monoton und weitgehend zeitproportional ist.

Mit dieser Apparatur können sowohl reversible thermoelastische als irreversible Verformungseffekte untersucht werden. Beispiele für reversible thermoelastische Effekte finden sich in einer früheren Kurzmitteilung (s. a. Abb. 1) (1). Die ausgewerteten Flächen entsprechen bei Polystyrol ca. 0,008 cal.

Diese Wärmeeffekte hängen bekanntlich thermodynamisch mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten zusammen und sind exotherm oder endotherm, je nachdem dieser negativ oder positiv ist. An einem Invar draht mit dem sehr niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten $+1 \cdot 10^{-6}$ pro $^{\circ}\text{C}$ sollte



Abb. 1. Thermo-elastischer Effekt a) an Stahldraht, b) an Polystyrol.
Unmittelbare Wiedergabe von Registrierkurven

bei dem vorliegenden Drahtvolumen eine Wärmeeaufnahme von 0,0004 cal bei Anlegen der Zugkraft auftreten. Die Registrierkurven zeigen einen geringfügigen Ausschlag, der mit diesem kleinen Wert übereinstimmt (Abb. 2).



Abb. 2. Thermo-elastischer Effekt an einem Invardraht (ebenfalls unmittelbare Wiedergabe der Registrierung)

Schließlich sei noch ein Beispiel für einen krass irreversiblen Prozeß mitgeteilt (Abb. 3). Es handelt sich um die Verstreckung eines Polyamidbandes der Dimensionen $40 \cdot 10 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$, Gewicht ca. 24 mg. Die untere Kurve stellt den zeitlichen Verlauf

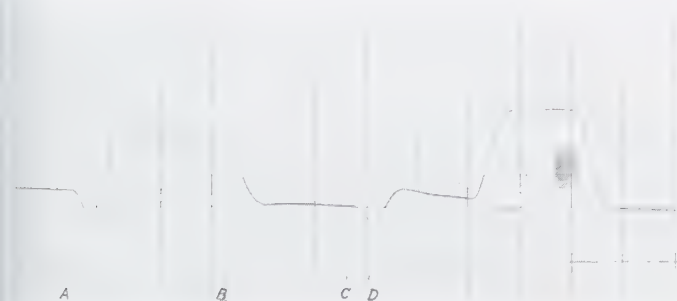


Abb. 3. Kaltverstreckung an einer Polyamidprobe. Reproduzierte Registrierkurve. (Erklärung siehe Text)

der angelegten Zugkraft dar. Da die Verformung von A bis B mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,1 cm/sec erfolgt, gibt sie bis dahin das Zug-Dehnungsdiagramm wieder. Vom Punkt B ab (Verlängerung konstant gehalten) erkennt man eine geringfügige Relaxation der Zugspannung als Funktion der Zeit (der Abstand zwischen je zwei aufeinander folgenden senkrechten Strichen entspricht 30 sec). Zwischen C und D erfolgte die Entlastung mit 0,14 cm/sec bis zur vollständigen Entspannung.

Die obere Kurve zeigt den zugehörigen Wärmestrom als Funktion der Zeit. Nach einer anfänglichen Unterkühlung, die etwas verzögert angezeigt wird und mit der elastischen Beanspruchung bis zum Kraftmaximum in Zusammenhang steht, stellt sich ein praktisch konstanter Wärmestrom ein. (Die erkennbare Wellung entspricht dem Durchlaufen der heißen Fließzone durch Kammern im Zylinder, die wegen Unterbindung einer eventuellen Konvektion angebracht wurden.) Bei der Entlastung sind ebenfalls Wärmeeffekte vorhanden, und zwar Abkühlung, während man Erwärmung erwartet. Da sich das Polyamid bei Beginn des Verstreckungsprozesses ebenso wie Stahl abkühlt, müßte hier eine Erwärmung auftreten. Wenn man bei Entlastung der fertig kaltverstreckten Probe anfangs Abkühlung feststellt, so heißt das, daß beim kaltverstreckten Material der Entropieeffekt überwiegt. Tatsächlich ergibt sich aus dem ausführlichen Versuchsmaterial, daß kaltverstrecktes Polyamid bei reversibler mechanischer Beanspruchung sich überwiegend entropie-elastisch verhält, während das unverstreckte Ausgangsmaterial die Wärmeeffekte eines energie-elastischen Körpers zeigt.

Die weiter rechts in der Abbildung noch zu erkennenden beiden Ausschläge dienen zur Eichung.

Die ausführliche Mitteilung erfolgt im Rahmen der Dissertation von Ad. Engelter.

Zusammenfassung

Es wird eine mit elektrischer Kompensation arbeitende Meßmethode beschrieben, die registrierend die Wärmeströme in die Umgebung bei gleichzeitiger Aufnahme des Zug-Dehnungsdiagrammes an Borsten und Bändern zu messen gestattet. Aus der Integration der Kurven ergeben sich die mechanischen Verformungsenergien sowie die gleichzeitig auftretenden Wärmetönungen: Erreichte Empfindlichkeit: etwa 10^{-4} cal.

Schrifttum

- 1) Müller, F. H. und P. Brauer, Kolloid-Z. **135**, 65 (1954); F. H. Müller und Ad. Engelter, Kolloid-Z. **149**, 126 (1956); F. H. Müller und K. Jäckel, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952).
- 2) Müller, F. H., Kautschuk u. Gummi, **9**, 197 (1956).
- 3) Vgl. etwa A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, 2, S. 826 (Leipzig 1944).
- 4) Müller, F. H., Changements des phases. Extrait des Comptes Rendus de la 2^e Réunion de Chimie Physique (Paris Juni 1952).

Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Dynamit-Actien-Gesellschaft, vormals Alfred Nobel & Co., Werk Schlebusch

Die Messung des Kraftverlaufs beim kurzzeitigen Zerreißen von Kunststoffen durch eine Sprengstoffdetonation mittels Dehnungsmeßstreifen *)

Von H. Käufer und W. Christmann

Mit 5 Abbildungen in 6 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 8. September 1956)

In eine Zerreißapparatur, bei der ein Prüfstab durch die kurzzeitige definierte Einwirkung einer Sprengstoffdetonation beansprucht wird, wurde ein Meßelement eingebaut, das es gestattet, einerseits den Kraftverlauf beim Zerreißen des Prüfstabes, andererseits die Beanspruchungszeit zu messen. Es zeigt sich, daß der Zerreißvorgang, wie erwartet, tatsächlich im Zeitgebiet zwischen 10^{-3} bis 10^{-5} sec liegt.

Die Untersuchung verschiedener Kunststoffe mit unterschiedlichen Ladungsmengen ergibt für diesen kurzzeitigen Beanspruchungsbereich eine Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Beanspruchungszeit, die sich zwanglos mit den bekannten Zugfestigkeiten bei normalen Beanspruchungszeiten in Verbindung bringen läßt. Auf Grund dieser Kurven wird das unterschiedliche Verhalten verschieden hochpolymerer Stoffe verglichen.

Einleitung

Die Messung der Zugfestigkeit von Materialien geht bei der üblichen Untersuchung mit verhältnismäßig langsamen Zerreißgeschwindigkeiten, mit Beanspruchungszeiten in der Größenordnung von etwa 1 Minute vor sich. Besonders entwickelte Apparaturen erreichen Beanspruchungszeiten bis zu 10^{-5} sec. Eine elektrodynamische Zerreißapparatur, F. X. Eder (1), arbeitet durch das ruckartige Einziehen eines Magnets, eine andere Methode, E. J. Gießmann (2), bewirkt den Zerreißvorgang durch eine Pulververbrennung, deren Reaktionsgase einen Stempel heraustreiben. Außerdem wird in manchen Fällen zur Erreichung kurzzeitiger Beanspruchung auch mit einer sog. Schlagapparatur gearbeitet, bei der eine schnell rotierende Masse plötzlich auf die zu zerreißende Probe wirkt. Während nach der erstgenannten Methode lediglich Metalle mit verhältnismäßig geringem Querschnitt auf ihr Verhalten bei kurzzeitiger Beanspruchung gemessen worden sind, sind mit den anderen genannten Methoden auch hochpolymere

Stoffe untersucht worden. Außerdem sind von M. T. Watson, W. D. Kennedy, G. M. Armstrong (3) elastische Kunststoffe hinsichtlich ihrer Dehnung bei kurzzeitiger Beanspruchung untersucht worden.

In Anlehnung an bereits früher durchgeführte Versuche, H. Käufer (4), bei denen das kurzzeitige Zerreißen mittels einer Sprengstoffdetonation hervorgerufen wird, wurde versucht, gleichzeitig auch eine saubere Zeit- und Kraftaufzeichnung zu erhalten. Bei dieser Zerreißapparatur, in der ein Din-Prüfstab mit rundem Querschnitt durch den durch eine Sprengstoffdetonation hervorgerufenen Detonationsstoß beansprucht wird, ist nicht nur eine leichte Handhabung und Versuchsdurchführung möglich, sondern auch die Anwendung von Prüflingen mit verhältnismäßig großem Querschnitt. Außerdem ist bei dieser Versuchsanordnung der Prüfstab gut zugänglich und kann gegebenenfalls beim Zerreißversuch mit Hilfe eines anzubringenden Thermostates auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden. Schon die früher ohne quantitative Auswertungsmöglichkeit erhaltenen Versuchsergebnisse wiesen darauf hin, daß auf Grund solcher Versuche nicht nur hinsichtlich des Festigkeitsverhaltens der untersuchten Stoffe, sondern auch im Rahmen der Zerstörungswirkung beim praktischen Einsatz von gewerblichen Sprengstoffen sich wichtige Hinweise ergeben. Untersuchungen bezüglich des letzten Punktes wurden von U. Langefor (5) durch Sprengversuche in kleinen Kunststoffmodellblöcken durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Gesamterklärung der Sprengwirkung durch eine Aufschlüsselung der Betrachtung einerseits hinsichtlich des Wirkungsmechanismus der Sprengstoffe, andererseits hinsichtlich des Verhaltens des zu zerstörenden Mediums erreicht werden kann. Bezüglich des zweiten Punktes gestatten die vorliegenden Messungen, mit denen es möglich ist, einen eindeutigen physikalischen Meßwert zu erhalten, weitgehende Aussagen über die Sprengwirkung zu machen.

Die Apparatur und ebenfalls der Einsatz, der es gestattet, die Kraft sowie die Bean-

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

spruchungszeit zu messen, wird im folgenden beschrieben, wobei besonders auf die Eig-nung dieses Einbauelementes zum Messen kurzzeitiger Vorgänge eingegangen ist. Die Auswertung der gemessenen Oszillogramme für verschiedene Kunststoffe wird anschlie-ßend gegeben. Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse von verschiedenen hochpolymeren Stoffen lassen sich gewisse Schlüsse auf das allgemeine Festigkeitsverhalten von Hochpolymeren bei kürzesten Beanspruchungszeiten ziehen.

Die verwendete Versuchsaapparatur und die Versuchsdurchführung

In Anlehnung an bereits früher durchgeführte Ver-suche, H. Käufer (4), wurde ein Apparatetyp verwen-det, bei dem der Stoß einer Sprengstoffdetonation direkt auf den zu prüfenden Körper übertragen wird und bei genügender Stärke das Zerreißen bewirkt. Dabei ist also die wirkende Kraft in ihrer zeitlichen Ausdehnung durch den Kraftverlauf, der durch den Detonationsstoß gegeben ist, vorgelegt. Bei den anderen Zerreißapparaten ist dagegen die Zeitdauer der Krafteinwirkung durch den Moment des Reißens des Stabes bestimmt.

Leider stehen der Konstruktion von Apparaturen zur Messung des Kraft-Dehnungsverlaufes von Prüf-

stäben bei sehr kurzen Beanspruchungszeiten erheb-liche Schwierigkeiten entgegen. Es wurde deshalb von der Aufnahme eines Kraftdehnungsdiagramms ab-gesehen und versucht, lediglich den zeitlichen Ab-lauf der Beanspruchungskraft zu erfassen. Dies geschah durch Anbringen eines gesonderten mit Dehnungsmeß-streifen (6), Fink, K. und C. Rohrbach, arbeitenden Meßelementes an der einen Einspannung des Prüf-stabes, so daß die Kraftwirkung, die der am anderen Ende beanspruchte Prüfstab auf seine zweite Einspann-stelle ausübte, direkt gemessen werden konnte. Der Prüfstab hängt dabei in einem Zylinder, auf dessen Wand gegenüberliegend zwei Dehnungsmeßstreifen geklebt sind. Diese Zylinderwand bildet gleichzeitig die sehr starre Feder des Schwingungssystems, während die träge Masse zur Erreichung einer hohen Eigen-frequenz möglichst gering gehalten ist und durch die Aufhängevorrichtung, die Keile und den Kopf des Prüfstabes gebildet wird (Abb. 1). Eine vom meß-technischen Standpunkt aus erwünschte Dämpfung des Schwingungssystems könnte am günstigsten dadurch geschehen, daß der als Federelement dienende Zylinder aus einem Material mit großer Eigendämpfung gefertigt wird (z. B. gewisse Kunststoffsorten). Leider ist jedoch bei diesen Materialien der Elastizitätsmodul nicht kon-stant und insbesondere auch von der Beanspruchungs-zeit abhängig, so daß die Dehnung dieser Materialien nicht proportional zu den angelegten Kräften ist. So lange der Prüfstab jedoch nicht zerrissen ist, tritt bei der oben erwähnten Anordnung eine gewisse erwünschte Dämpfung durch Absorption von Schwingungsenergie im Prüfstab auf, während sie nach Abriß des Stabes nahezu ungedämpft weiter schwingt.

Da bei dem verwendeten Stahl die Ausdehnung auch bei kurzzeitigen Beanspruchungen proportional der wirkenden Kraft ist, gestattet die oszillographisch auf-genommene Dehnung des Zylinders eine direkte Be-stimmung des Kraftverlaufs. Einerseits ist eine Be-rechnung des Meßelementes aus den Abmessungen und Materialkonstanten möglich, andererseits lassen sich direkte Eichwerte in einfacher Weise mittels einer hy-draulischen Presse bestimmen. Die experimentelle Überprüfung der berechneten Werte durch unterschied-liche Belastung des Systems erbrachte dabei eine befriedigende Übereinstimmung.

Das Problem, ob die Dehnungsmeßstreifen in der Lage sind, kurzzeitige Dehnungen in den verwendeten Zeitbereichen noch trägheitsfrei zu messen, wurde mit Messungen an einer Stahlstange, in der der Verlauf einer durchlaufenden Stoßwelle gemessen wurde, unter-sucht. Eine Stoßwelle, die durch eine detonierende La-dung in einem Stahlstab angeregt wurde und die eine Impulslänge von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ sec aufweist, konnte dabei reproduzierbar mit den auftretenden Oberwellen auf-genommen werden (Abb. 2a). Damit konnte gezeigt werden, daß die obere Frequenzgrenze des Dehnungs-meßstreifens auf Stahl noch wesentlich über 50 kHz liegt.

Bei der Messung der Kräfte, die beim kurzzeitigen Abreißen von Prüfstäben auftreten, war es erforderlich, eine Meßvorrichtung zu konstruieren, deren Eigen-frequenz genügend hoch gegenüber der Abreißzeit des Prüfstabes ist. Aus dem beigegebenen Oszillogramm ist zu ersehen, daß die hier auftretenden Frequenzen geringer sind als bei der Aufnahme des Oszillogramms der Stoßwelle in der Stahlstange, so daß an der ein-wandfreien Aufnahme der Abreißkraft durch den Dehnungsmeßstreifen nicht gezweifelt werden kann. Eine Berechnung der Eigenfrequenz des Meßsystems ist bei seinem komplexen Aufbau (vor allem kann hier die träge Masse des Federelementes gegen die des schwin-genden Systems nicht vernachlässigt werden) nur

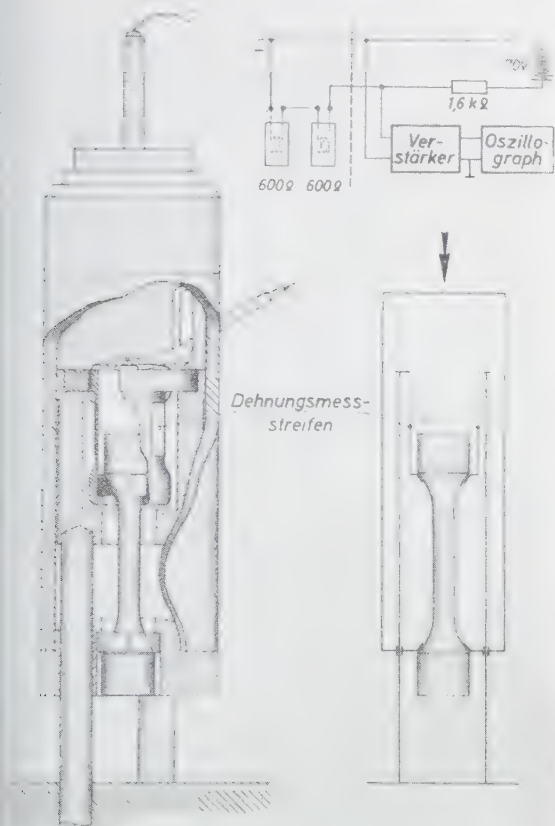


Abb. 1. Prüfapparatur mit schematischer Darstellung ihrer Arbeitsweise und der elektrischen Schaltung

schwerlich möglich, jedoch zeigt der oszillographisch registrierte Schwingungsverlauf nach dem jeweiligen Abriß des Kunststoffstabes, daß es sich um eine Grundschwingung von etwa 30 kHz mit verschiedenen Oberschwingungen handelt. Daher beträgt die unterste Zeitgrenze der Kraftimpulse, die mit diesem Meßsystem noch gemessen werden kann, etwa $5 \cdot 10^{-5}$ sec.

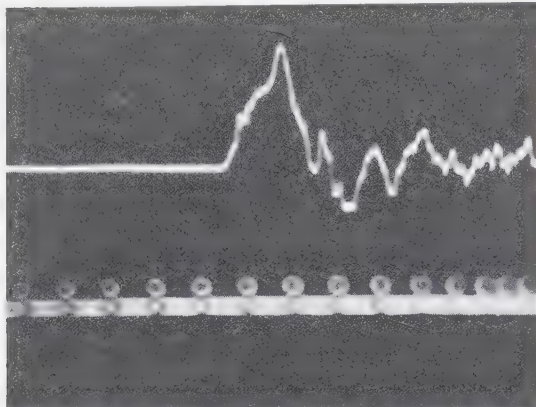


Abb. 2a. Oszillogramm einer Stoßwelle in einem Stahlstab. Aufgenommen mit Dehnungsmeßstreifen, Zeitmarke 10 μ sec

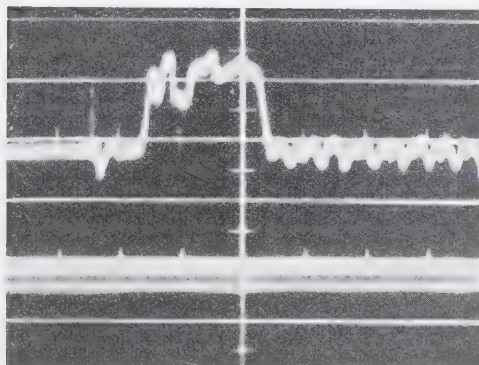


Abb. 2b. Kraftverlauf beim Zerreißvorgang eines Kunststoffstabes, Zeitmarke 10 μ sec

Die praktische Handhabung der Zerreißapparatur geht so vor sich, daß der zu prüfende Stab in die Apparatur eingespannt ist und die Sprengstoffladung mit einem elektrischen Zünder aufgelegt wird. An der Kapsel befindet sich eine elektrische Sonde, die zum Oszillograph führt und beim Zerreißen das einmalige Kippen des Elektronenstrahls des Oszillographen bewirkt. Durch die Detonation der Kapsel erfolgt automatisch zum richtigen Zeitpunkt durch die Zerstörung dieser Sonde die einmalige Ablenkung des Elektronenstrahls. Während dieser einmaligen Ablenkung wird die der Dehnung proportionale Spannungsänderung an den Dehnungsmeßstreifen über einen Verstärker auf den Oszillograph gegeben und der Elektronenstrahl hiermit proportional zu der auf die Auflage des Zerreißstabes wirkende Kraft vertikal ausgelenkt. Demgemäß ergibt das oszillographische Bild den zeitlichen Verlauf der Kraftbeanspruchung des Zerreißstabes (Abb. 2b). Die Messungen wurden mit einem Siemens-Oszillograph bei einer Ablengeschwindigkeit von etwa 10^{-5} cm/sec durchgeführt und damit eine Zeitauflösung bis minde-

stens 10^{-6} sec erreicht. Die Kraftmessung erfolgt unter Einbeziehung der bei der Sprengstoffdetonation durch Schwankungen in der Ladungsform, sowie damit verbundenem unterschiedlichem Anlaufen der Detonation auftretenden Schwankungen mit einer Genauigkeit von 10%.

Die Wiederholungen der Versuche zeigten, daß es möglich ist, den Kraftzeitverlauf des zerreißenden Stabes mit hinreichender Genauigkeit einwandfrei festzulegen, wobei die bei den Messungen auftretenden Schwankungen nicht nur auf der Meßgenauigkeit der angewandten Apparatur beruhen, sondern in Unregelmäßigkeiten und Störungen in den zu prüfenden Materialien begründet sind.

Vergleichende Auswertung der Zugversuche an verschiedenen Kunststoffstäben

Als Zugfestigkeit eines Materials wird bekanntlich die maximale Spannung bezeichnet, die bei einem Zugversuch vor dem Bruch auftritt. Bei den beim Zugversuch üblichen Beanspruchungszeiten in der Größenordnung von Minuten erweist sich diese maximale Spannung im großen gesehen als von der Abreißzeit unabhängig, während das für extrem kurze Zeiten nicht mehr zu erwarten ist.

Für die Beurteilung der Widerstandsfähigkeit verschiedener Materialien gegen kurze stoßartige Beanspruchungen spielt neben der reinen Zugfestigkeit die erforderliche Zerreißarbeit eine wesentliche Rolle. Die bei verschiedenen Beanspruchungszeiten für den Bruch aufzuwendende Arbeit könnte daher weitere wichtige Einblicke für das Festigkeitsverhalten verschiedener Stoffe geben. Die Registrierung der Zerreißarbeit erfordert die Aufnahme eines Kraft-Weg-Diagramms, für dessen Messung bei den auftretenden Zeiten bis jetzt noch keine geeignete Methode gefunden werden konnte. Das bei den Versuchen registrierte Kraft-Zeit-Diagramm ergibt zwangsläufig den Abreißimpuls, der jedoch keinen direkten Schluß auf die aufgewendete Zerreißarbeit zuläßt. So wurde im folgenden lediglich bei verschiedenen Beanspruchungszeiten die für das Zerreißen des Stabes erforderliche Kraft ausgewertet.

Da die Zugfestigkeiten der untersuchten Materialien bei normalen Beanspruchungszeiten vorlagen, war es naheliegend, direkt an diese anzuknüpfen. Um den verhältnismäßig großen Zeitbereich übersichtlich darzustellen, schien es zweckmäßig, die Zeit logarithmisch aufzutragen, während die der Zugfestigkeit entsprechende maximale Zugkraft in einem linearen Maßstab aufgetragen wurde. Im nachfolgenden Diagramm (Abb. 3) ist an zwei hochpolymeren Stoffen, einem Polyurethan und einem Polyamid auf Capro-

lactambasis¹⁾, unter Hinzuziehung der oszillographisch gewonnenen Bilder, der Zusammenhang zwischen den Oszillogrammen und den einzelnen Punkten dieser Zugfestigkeitskurven gezeigt.

Maximale Zugkraft bezogen auf 6 mm Durchmesser

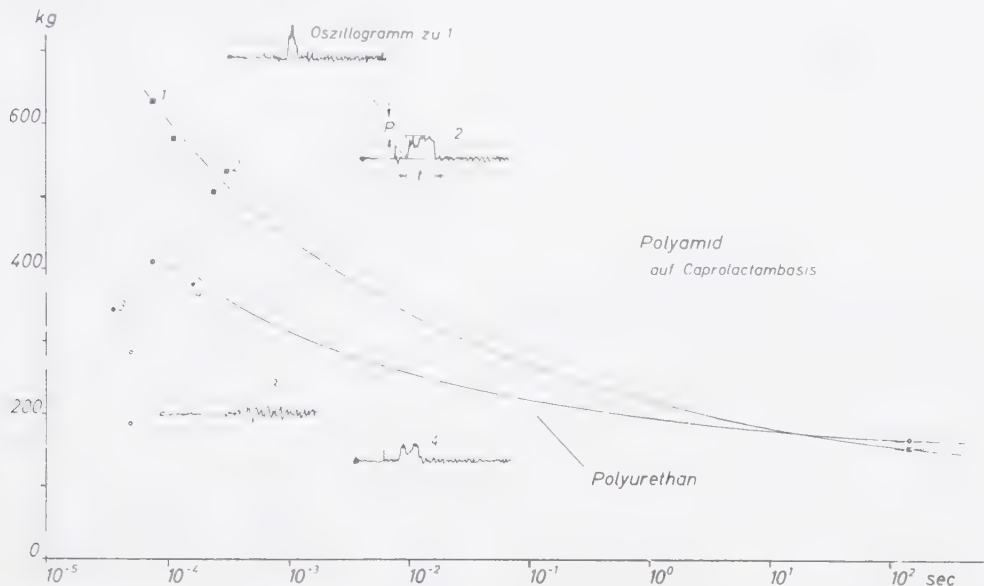


Abb. 3. Versuchsapparat mit eingesetztem Prüfstab und Sprengstoffladung. Zugfestigkeit von Polyurethan und Polyamid auf Caprolactambasis unter Beigabe der Oszillogramme für vier Meßpunkte

Es ist daraus ersichtlich, daß durch eine sehr einfache Auswertung dieser Oszillogramme eine direkte Konstruktion einer Zugfestigkeitskurve, die die Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit gibt, für kurzzeitigste Zugversuche möglich ist. Die oszillographische Messung einerseits, die Anwendung von Sprengstoffen zur Erzeugung der Zerreißkraft andererseits ermöglichen jedoch nur eine Untersuchung des Festigkeitsverhaltens bis zu Beanspruchungszeiten von 10⁻³ sec. Die Untersuchung größerer Beanspruchungszeiten, die allerdings noch unter der normalen liegen, setzt die Anwendung anderer Methoden voraus. Da bei den untersuchten Substanzen kein Grund zur Annahme vorliegt, daß sich in diesem Zwischenbereich zwischen 10⁻³ sec bis etwa 30 sec noch Unregelmäßigkeiten ergeben, ist in den folgenden Auswertungen einfach eine geeignete Verbindung des durch die Kurzzeitversuche

Zeiten eine größenordnungsmäßig gleich große Zugfestigkeit aufweisen, ist ihr Verhalten bei kurzzeitiger Beanspruchung grundlegend verschieden. Während das Polyamid einen starken Anstieg aufweist, zeigt sich beim Polyurethan nach einem schwachen Anstieg wieder ein Abfall der Zugfestigkeit bei kürzesten Beanspruchungszeiten. Die sich durch die Kurzzeitwerte ergebenden Kurvenstücke lassen sich ohne Schwierigkeiten mit dem Zugfestigkeitswert bei üblicher Zerreißzeit verbinden.

Bei den sehr kurzzeitigen Beanspruchungen könnte die Möglichkeit bestehen, daß der sich ergebende Festigkeitswert ganz wesentlich von der Form des Prüfstabes und vor allem vom Durchmesser des Prüfstabes abhängig ist. Um dies zu untersuchen, wurde für zwei sich unterschiedlich verhaltende Substanzen, das Polyvinylchlorid und das Polystyrol, die Zugfestigkeitskurve bei kürzesten Beanspruchungszeiten für drei verschiedene Stabdurchmesser bestimmt und in der gleichen Weise aufgetragen (Abb. 4). Diese Kurven zeigen für das Polystyrol einen Anstieg der maximalen Kraft vor dem Zerreißen, der parallel zur Durchmesserzunahme

¹⁾ Für die freundliche Zurverfügungstellung dieser beiden Versuchsstoffe, sowie des weiteren einem Polyester-Zelluloseazetat und einem Akrylnitril-Butadienstyrol-Mischpolymerisats, letztere werden in den nachfolgenden Darlegungen gebracht, sind wir den Farnefabriken Bayer, Abt. Kautschuk und Kunststoffe zu Dank verpflichtet.

läuft. Beim Polyvinylchlorid ist dagegen eine Diskrepanz insofern beobachtbar, als für einen sehr schwachen Stabdurchmesser der Anstieg der maximalen Kraft im kurzzeitigen Bereich nicht so stark ist, wie das bei den beiden stärkeren Durchmessern der Fall ist.

Diese Tatsache scheint auf einen gewissen Oberflächeneinfluß zurückzuführen sein, der

jedoch auf Grund dieser Messung nicht geklärt werden kann. Der parallele Anstieg der beiden Kurven für die größeren Durchmesser gibt jedoch einen Hinweis dafür, daß bei einem weiteren Anwachsen des Durchmessers keine Unregelmäßigkeiten mehr auftreten, und zeigt gleichzeitig, daß die Anwendung eines Stabdurchmessers von 6 mm für die

Maximale Zugkraft bei verschiedenen Prüfstdurchmessern

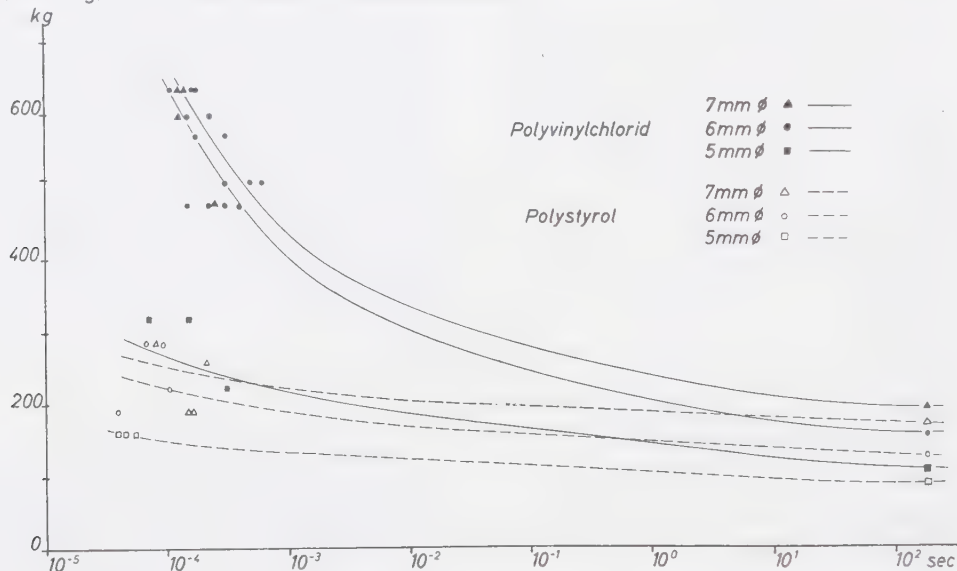


Abb. 4. Zugfestigkeit von Polyvinylchlorid- und Polystyrolprüfstäben bei verschiedenen Durchmessern

Maximale Zugkraft bezogen auf 6 mm ϕ

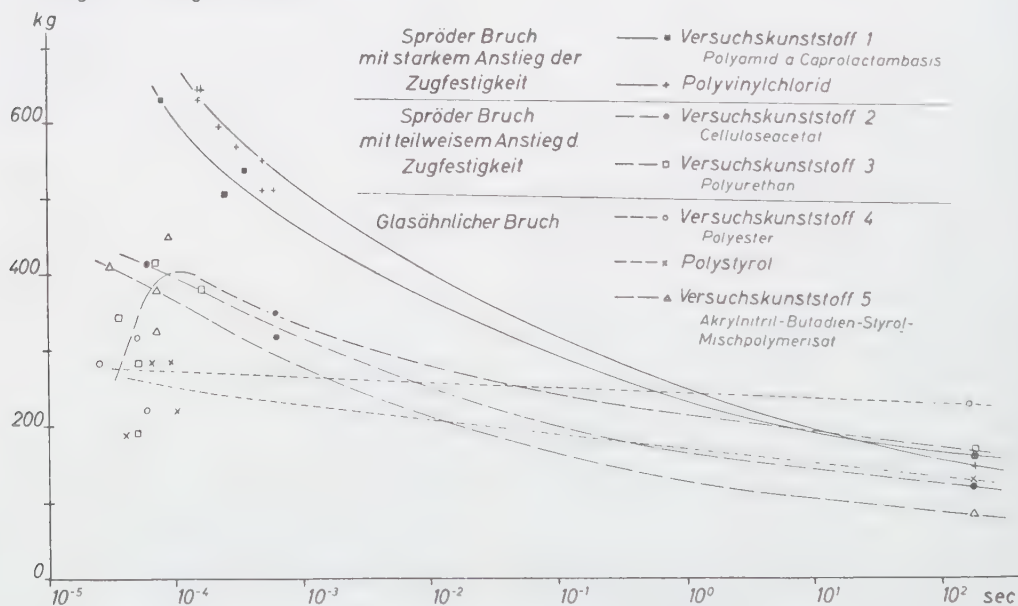


Abb. 5. Vergleichende Zugfestigkeitskurven verschiedener hochpolymerer Substanzen bei einem Prüfstdurchmesser von 6 mm von Polyvinylchlorid und Polystyrol

vorliegenden Untersuchungen genügend ist.

Die Gegenüberstellung verschiedener maximaler Zugkraftkurven, die im kurzzeitigen Bereich bei gleichen Verhältnissen, also auch gleichen Stabdurchmessern ermittelt wurden, zeigt gegenüber den verhältnismäßig nahe zusammenliegenden Zugfestigkeitswerten bei normaler Beanspruchungszeit ein starkes Auseinanderstreben der Werte im kurzzeitigen Bereich (Abb. 5). Dabei scheinen sich drei Kurventypen herauszukristallisieren, der durch das Polyvinylchlorid und das Polyamid repräsentierte Typ der stark ansteigenden Kurve, der schwächer ansteigende Kurventyp, der durch das Zelluloseazetat und das Polyurethan gekennzeichnet ist und der eine gewisse Tendenz aufweist, bei kürzesten Zeiten wieder abzufallen, sowie ein dritter Kurventyp, beim Polyester und Polystyrol, der durch eine konstante Zugfestigkeit unabhängig von der Beanspruchungszeit gekennzeichnet ist. Die dem letzteren Kurventyp zugrunde liegenden Stoffe weisen allgemein von der Zeitdauer kurzzeitiger Beanspruchung einen glasähnlichen Bruch mit vielen Sprüngen auf, während Stoffe der beiden anderen Kurventypen bei normalen Beanspruchungszeiten verhältnismäßig lange Dehnungen und bei kürzesten Beanspruchungszeiten Brüche aufweisen, die denen von Gußeisen in ihrem Bruchbild in etwa entsprechen.

Ohne Zweifel liegt bei konstant bleibendem Zugfestigkeitswert eine Verringerung der nötigen Zerreißarbeit bei kürzer werdenden Zeiten vor. Ob dies bei den Stoffen, die ansteigende Zugfestigkeitswerte im kurzzeitigen Bereich aufweisen, auch der Fall ist, läßt sich aus den vorliegenden Messungen jedoch nicht sagen. Es wird jedoch durch sie bestätigt, daß den andersartigen Bruchbildern bei kurzzeitiger Beanspruchung auch ein unterschiedliches Festigkeitsverhalten der einzelnen Stoffe zugrunde liegt, das durch weitere Untersuchungen mit der beschriebenen Apparatur sicher noch besser erfaßt werden kann. Die vorliegenden Messungen sollen nur einen Hinweis auf die Einsatzmöglichkeit der entwickelten und beschriebenen Apparatur geben. Erst systematischere Untersuchungen mit einer größeren Variation der Sprengstoffmenge, sowie mit der Anwendung verschieden starker Sprengstoffe als krafterzeugende La-

dung und unter Heranziehung verschiedener Prüfsubstanzen werden zeigen, inwieweit es möglich ist, aus dem Festigkeitsverhalten der Kunststoffe bei kurzzeitigster Beanspruchung allgemeinere Erkenntnisse zu gewinnen.

Abschließend sei noch den Herren Dr. H. Elsner und Dr. E. Nümann, Dynamit-Actien-Gesellschaft, Troisdorf, für die freundliche Unterstützung durch Hinweise gedankt. Ebenso sei nochmals dankend erwähnt, daß die Farbenfabriken Bayer, Abt. Kautschuk und Kunststoffe, freundlicherweise Kunststoffproben zur Verfügung gestellt haben.

Zusammenfassung

Zur Messung der Zugfestigkeit bei kürzesten Beanspruchungszeiten wird eine Prüfapparatur beschrieben, bei der die Beanspruchung des Prüfstabes durch eine Sprengstoffdetonation erfolgt. Durch ein besonders eingebautes Meßelement, das aus einem dünnwandigen Stahlrohr mit geeignet angebrachten Dehnungsmeßstreifen besteht, ist es möglich, den zeitlichen Verlauf der vor dem Zerreißen auf den Prüfstab wirkenden Kraft exakt zu messen. Es wird gezeigt, daß durch die besondere Anordnung der Dehnungsmeßstreifen ein trägheitsfreies Messen bis zu einer Zeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec, bei einer Genauigkeit der Kraftmessung von $\pm 10\%$, erreicht werden kann.

Messungen mit dieser Apparatur an verschiedenen Kunststoffen zeigen, daß das für den kurzzeitigsten Beanspruchungsbereich gewonnene Kurvenstück, das die Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Beanspruchungszeit gibt, zwanglos mit der Zugfestigkeit beim normalen Zugversuch mit wesentlich längerer Beanspruchungszeit in Verbindung gesetzt werden kann.

Auch Stoffe, die beim üblichen Zugversuch fast gleiche Zugfestigkeiten aufweisen, zeigen im kurzzeitigsten Bereich ein sehr unterschiedliches Verhalten. Ein glasähnlicher Bruch beim Polyester und Polystyrol läuft parallel mit einer konstanten Zugfestigkeit auch bei kürzesten Beanspruchungszeiten, während die spröden Brüche von bei normalen Beanspruchungszeiten plastisch verformbaren Substanzen parallel laufen mit einem zum Teil sehr starken Anstieg der Zugfestigkeit, wie das beim Polyamid und Polyvinylchlorid der Fall ist.

Schrifttum

- 1) Eder, F. X., *Experim. Techn. d. Phys.* I, Heft 2, 35–39.
- 2) Gießmann, E. J., „Arbeitstagung“ Festkörperphysik, Sonderdruck (Dresden 1954), und Fertigungstechnik 5 H. 9, 401–408 (1955).
- 3) Watson, N. T., W. D. Kennedy und G. M. Armstrong, *J. Appl. Phys.* 1955, Juni.
- 4) Käufer, H., *Phys. Verh.* 6, 64, Heft 4 (1955).
- 5) Langefors, U., *Jernkontorets Annaler* 137, 436–441 (1953).
- 6) Fink, K. und C. Rohrbach, *Arch. Eisenhüttenw.* 23, 75–81 (1952).

Aus dem Institut für techn. Physik, Technische Hochschule Darmstadt

Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid mit und ohne Weichmacher im Temperaturbereich von 70 bis 360 °K *)

Von Th. Gast, K. H. Hellwege und E. Kohlhepp

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1957)

1. Einleitung

Über die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen sind bisher nur relativ wenige systematische Untersuchungen angestellt worden. Andererseits ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit, insbesondere auch ihrer Temperaturabhängigkeit, für viele technische und physikalische Fragen von Bedeutung. Deshalb wird im folgenden über Messungen an PVC-Folien berichtet, welche die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in einem möglichst großen Temperaturgebiet klären sollten. Um mögliche Feinheiten im Funktionsverlauf nicht zu verdecken, sollte ein großes Auflösungsvermögen der Meßapparatur erreicht werden. Dieser Wunsch stand bei der Entwicklung der Apparatur im Vordergrund. Er war von Einfluß auf die Wahl der Probengestalt und des Temperaturgefälles, bestimmte damit die Empfindlichkeit der Temperaturmessung und führte schließlich zur Einführung von Regelorganen an bestimmten Stellen des Meßvorgangs.

2. Das Meßprinzip

Die Wärmeleitfähigkeit wird an einer dünnen Scheibe in einem quasistationären Verfahren gemessen. Unabhängig von der mittleren Temperatur der Probe wird an dieser ein vorgegebenes Temperaturgefälle aufrecht erhalten. Der hiermit verbundene Wärmestrom ist proportional zur Wärmeleitfähigkeit der Probe. Er fließt einem möglichst gut gegen Verluste geschützten Speicher zu, der ihn integriert. Aus der Ableitung der Speichertemperatur nach der Zeit ergibt sich die gesuchte Wärmeleitfähigkeit durch Multiplikation mit der Dicke der Probe und einem temperaturabhängigen Faktor, in den die spezifische Wärme des Speichers eingeht.

3. Die Proben

Die zu untersuchenden PVC-Proben lagen in Form von 0,5 mm starken Folien vor. Vom Hersteller¹⁾

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachauschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

¹⁾ Der BASF Ludwigshafen möchten wir für die Überlassung der Proben bestens danken.

wurden reines PVC sowie PVC mit Weichmacheranteil auf dem Laborwalzwerk 7 min bei einer Walzentemperatur von 160 °C gewalzt. Die Felle wurden zur Verbesserung der Oberfläche auf einer hydraulischen Presse zwischen verchromten Hochglanzfolien bei 160 °C 7 min lang nachgepreßt.

4. Aufbau, Dimensionierung und Bedienung der Meßapparatur

4.1. Theoretische Betrachtung.

Bei der Messung liegen nach Abb. 1 zwei gleiche Folien P aus dem zu untersuchenden Stoff symmetrisch an einem metallischen Speicher S an. Der Speicher habe die Tem-

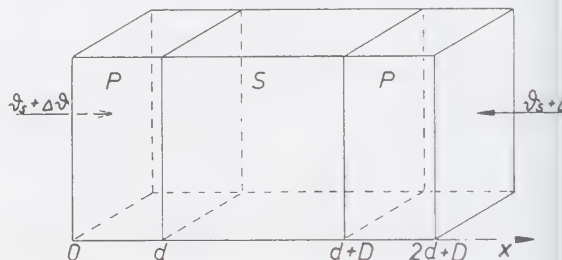


Abb. 1. Prinzip der Meßanordnung

peratur ϑ_s . Die Außenflächen der Folien werden durch Heizplatten mit Hilfe einer Regeleinrichtung auf der Temperatur $\vartheta_s + \Delta\vartheta$ gehalten. Durch symmetrischen Aufbau, kleine Außenflächen des Speichers, Verwendung von Hochvakuum zur Wärmeisolation, Versilbern der Oberflächen und Anwendung eines durch Regelung auf der Temperatur des Speichers gehaltenen Schutzmantels (Abb. 2) wird erreicht, daß Wärme nur durch die Folien auf den Speicher übergehen kann. Aus Symmetriegründen genügt es, nur die linke Hälfte des Systems Heizplatte/Proben/Block zu betrachten.

Durch die Fläche $x = d$ tritt von links aus der Folie in den Speicher die Wärmemenge

$$dQ = -\lambda F dt \lim_{y \rightarrow 0} \frac{d\vartheta}{dx} \Big|_{x=d-y} \quad [1]$$

Hierin bedeuten F die Fläche einer Folie und $\lim_{y \rightarrow 0} \frac{d\vartheta}{dx} \Big|_{x=d-y}$ den Temperaturgradienten nahe der Oberfläche der Folie, den wir im folgenden abgekürzt $\frac{d\vartheta}{dx} \Big|_{x=d}$ schreiben wollen. Diese Wärmemenge erhöht

die Temperatur des halben Kupferblocks (Masse $m_S/2$, spezifische Wärme c_S) um

$$d\vartheta_S = \frac{1}{\frac{1}{2} m_S \cdot c_S(\vartheta)} dQ. \quad [2]$$

Aus [1] und [2] ergibt sich

$$m_S \cdot c_S(\vartheta) \cdot d\vartheta_S = -\lambda \frac{2F}{dx} dt \frac{d\vartheta}{dx} \Big|_{x=d} \quad [3]$$

und hieraus

$$\lambda = -m_S c_S \cdot \frac{1}{2F} \frac{d\vartheta_S}{dt} \frac{1}{\frac{d\vartheta}{dx} \Big|_{x=d}}. \quad [4]$$

m_S und F sind durch Messung bekannt, $c_S(\vartheta)$ wird aus der Literatur (1) entnommen. Abb. 3 zeigt den Verlauf der spezifischen Wärme des Speichermaterials (Kupfer) über der Temperatur. Die Ableitung $\frac{d\vartheta_S}{dt}$ ermitteln wir experimentell als Differenzenquotient von Temperaturerhöhungen $\delta\vartheta_S$ in Zeitintervallen δt . Der Temperaturanstieg im Speicher ist gleich dem in der Probe, wenn wir Stetigkeit der Temperatur an der Grenzfläche zwischen Speicher und Probe voraussetzen und den Gradienten im Speicher vernachlässigen.

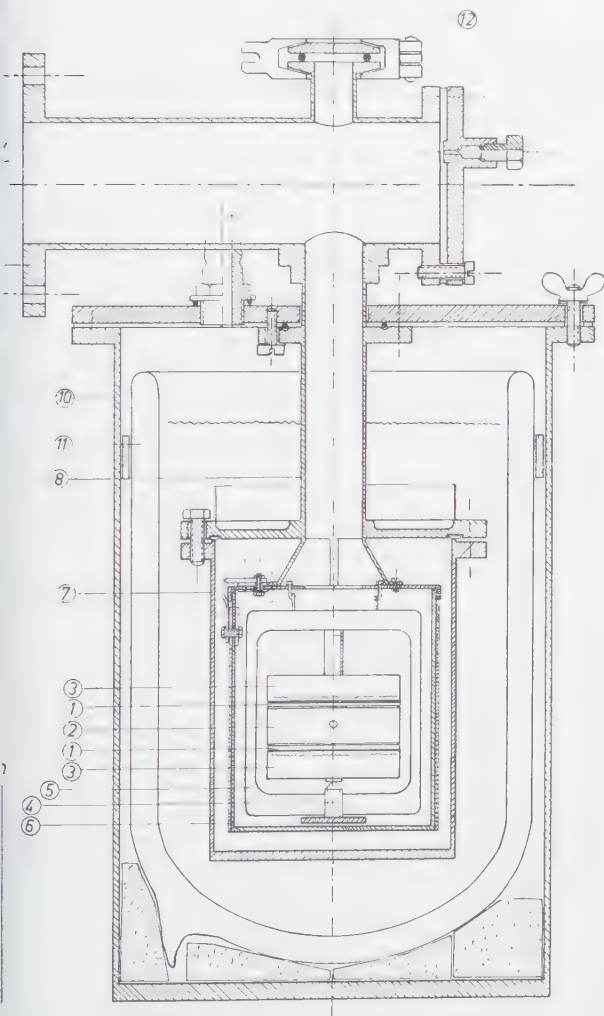


Abb. 2. Die Meßanordnung

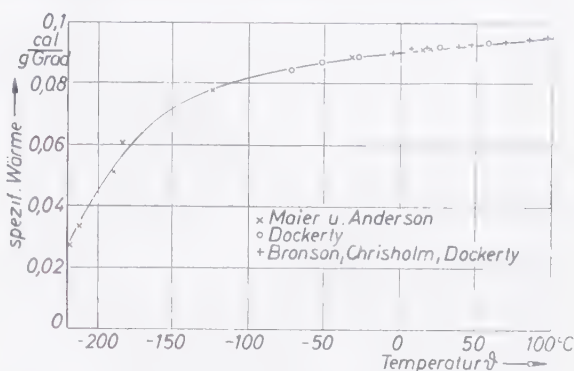


Abb. 3. Die spezifische Wärme von Kupfer, (an der Ordinate hier $\delta\vartheta_S$ statt $\delta\vartheta$)

In [4] ist zunächst noch der Temperaturgradient $\frac{d\vartheta}{dx} \Big|_{x=d}$ unbekannt. Er läßt sich für zwei Grenzfälle exakt angeben, in denen die Temperatur in der Probe konstantes Gefälle besitzt:

- a) Verschwindende Wärmekapazität der Probe.
- b) Unendlich langsamer Temperaturanstieg, d. h. unendlich große Wärmekapazität des Speichers.

In beiden Fällen gilt $\frac{d\vartheta}{dx} = \text{const.} = \frac{\Delta\vartheta}{d}$, und [4] geht über in

$$\lambda = -m_S c_S \cdot \frac{1}{2F} \frac{d\vartheta_S}{dt} \frac{d}{\Delta\vartheta}. \quad [5]$$

Weder a) noch b) sind realisierbar. Daher wird der Temperaturabfall in der Probe vom linearen Fall abweichen, und zwar um so mehr, je größer die Wärmekapazität der Probe im Verhältnis zu der des Speichers ist.

Wir versuchen, einen mathematisch vereinfachten Ausdruck für den tatsächlichen Verlauf durch physikalisch gerechtfertigte Vernachlässigungen zu gewinnen. Dabei setzen wir zweierlei voraus:

1. Die Temperaturleitzahl der Probe $a = \frac{\lambda_P}{\varrho_P \cdot c_P}$

(c_P = spez. Wärme, ϱ_P = Dichte und λ_P = Wärmeleitfähigkeit der Probe) darf im Temperaturbereich $\Delta\vartheta + \delta\vartheta_S$ als konstant betrachtet werden. Das heißt meßtechnisch folgendes:

Wenn wir die Temperaturleitzahl in eine Reihe entwickeln,

$$a(\vartheta_S + \Delta\vartheta + \delta\vartheta_S) = a(\vartheta_S) + \frac{\partial a}{\partial \vartheta} \vartheta_S + (\Delta\vartheta + \delta\vartheta_S) + \dots$$

so soll es technisch möglich sein, $\Delta\vartheta$ und $\delta\vartheta_S$ so klein zu machen, daß man die Reihe nach dem ersten Glied abbrechen darf, ohne einen merklichen Fehler zu machen. Das heißt, es existiert eine kritische Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_{\text{krit}}(\epsilon)$ mit

$$\delta\vartheta_S + \Delta\vartheta \leq \Delta\vartheta_{\text{krit}}(\epsilon)$$

derart, daß

$$\frac{a(\vartheta_S + \Delta\vartheta + \delta\vartheta_S) - a(\vartheta_S)}{a(\vartheta_S)} \leq \epsilon$$

ist, wenn ϵ den vorgegebenen zugelassenen Fehler bedeutet.

Nach Meßwerten für die Dichte ϱ_P , die spez. Wärme c_P und die Wärmeleitfähigkeit λ_P von Polyvinylchlorid (1-4) bleibt

$$\epsilon \leq 2\%, \text{ wenn } \Delta\vartheta + \delta\vartheta_S \leq \Delta\vartheta_{\text{krit}} = 2^\circ\text{K ist.}$$

2. Es soll $\delta\vartheta_S$ so klein gewählt werden, daß innerhalb der Fehlergrenzen

$$\frac{\partial\vartheta_S}{\partial t} = \frac{d\vartheta}{dt}\bigg|_{x=d} \quad [6]$$

ist. Diese Voraussetzung läßt sich durch Vergleich von zwei aufeinanderfolgenden Meßreihen mit verschiedenem $\delta\vartheta_S$ prüfen und zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt.

Aus der von der Regeleinrichtung aufrecht erhaltenen Randbedingung $\vartheta(0) = \vartheta_S + \Delta\vartheta$ mit $\Delta\vartheta = \text{const.}$ folgt

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t}\bigg|_{x=0} = \frac{\partial\vartheta}{\partial t}\bigg|_{x=d} = \frac{\partial\vartheta_S}{\partial t}. \quad [7]$$

In der Probe kann sich $\frac{\partial\vartheta}{\partial t}$ nur einsinnig ändern, und es ist:

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} = \frac{\partial\vartheta}{\partial t} - \frac{\partial\vartheta_S}{\partial t} = \dot{\vartheta}_S \quad [8]$$

für alle x zwischen 0 und d und das ganze Zeitintervall δt . Die Temperaturleitungsgleichung

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2}$$

geht mit [8] über in

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} = \frac{\dot{\vartheta}_S}{a} = \text{const.}$$

für alle $0 \leq x \leq d$ und im ganzen Zeitintervall δt . Integration liefert

$$\vartheta = \frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} x^2 + Ax + B.$$

A und B ergeben sich aus den Randbedingungen zu

$$A = -\frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} d - \frac{\Delta\vartheta}{d}$$

$$B = \vartheta(0) = \vartheta_S + \Delta\vartheta.$$

Unter den angegebenen Bedingungen erhält man für den Temperaturverlauf eine Parabel

$$\vartheta = \frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} x^2 - \left(\frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} d + \frac{\Delta\vartheta}{d} \right) x + \vartheta_S + \Delta\vartheta, \quad [9]$$

die sich nach [8] im Zeitintervall δt um $\delta\vartheta_S$ parallel zur ϑ -Achse verschiebt. Durch Differenzieren von [9] finden wir den gesuchten Gradienten

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{\dot{\vartheta}_S}{a} \cdot x - \frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} d - \frac{\Delta\vartheta}{d}. \quad [10]$$

Für die Grenzfläche Folie/Speicher ergibt sich mit $x = d$

$$\frac{d\vartheta}{dx}\bigg|_{x=d} = \frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} d - \frac{\Delta\vartheta}{d}. \quad [11]$$

Das zweite Glied ergäbe für sich allein den linearen Grenzfall bei verschwindender Wärmekapazität der Probe oder unendlicher Wärmekapazität des Speichers. Das erste Glied ist die in unserer Näherung auftretende Abweichung. Aus [11] und [3] ergibt sich schließlich

$$m_S \cdot x_S \cdot \dot{\vartheta}_S = -\lambda \cdot 2F \left(-\frac{\Delta\vartheta}{d} + \frac{\dot{\vartheta}_S}{2a} d \right)$$

und hieraus folgt für λ unter Berücksichtigung von

$$\lambda = \frac{q_P \cdot c_P}{v_P}$$

$$\text{worin } q_P = \frac{m_P}{v_P} = \frac{m_P}{2Fd} \text{ ist}$$

(m_P = Masse der Probe = Masse der beiden Folien),

$$\lambda = \left(1 + \frac{1}{2} \frac{m_P \cdot c_P}{m_S \cdot c_S} \right) m_S c_S \cdot \frac{1}{2F} \frac{d}{\Delta\vartheta} \frac{\delta\vartheta}{\delta t}. \quad [12]$$

Die Wärmekapazität des Speichers erscheint demnach um die halbe Wärmekapazität der Probe, d. h. um die Wärmekapazität einer Folie vergrößert. Dieses Verhältnis läßt sich mit handlichen Dimensionen der Meßapparatur in der Größenordnung

$$\frac{1}{2} \frac{m_P \cdot c_P}{m_S \cdot c_S} \approx 0,02 \text{ halten.}$$

4.2. Die Abmessungen von Speicher und Probe.

Ein Diagramm mit der Probendicke d und der Wärmeleitfähigkeit λ_P als Koordinaten und der Dicke D des Speichers als Parameter vermag die Wahl der Abmessungen sowie die Auswertung der Meßergebnisse nach Gl. [12] zu erleichtern.

Als vernünftige Werte für eine Meßreihe geben wir $\frac{\delta\vartheta_S}{\Delta\vartheta} = 1$ und $\delta t = 50 \text{ sec}$ vor. Ferner benötigen wir Zahlenwerte für die Materialgrößen $q_S \cdot c_S$ des Speichers und $q_P \cdot c_P$ der Probe. Als Speichermaterial wurde Elektrolyt-Kupfer gewählt, das in ausreichender Reinheit billig beschafft werden kann, dessen spezifische Wärme im fraglichen Temperaturbereich hinreichend bekannt und dessen Wärmeleitfähigkeit genügend groß ist.

Bei den zu untersuchenden Proben von 0,5 mm Stärke liegt der Beitrag der Probe zur Wärmekapazität unter 2%, wenn man die Speicherdicke größer als 13 mm macht. Dünnere Folien würden zu großen Fehlern bei der Dickenmessung verursachen, dickere zu lange Meßzeiten erfordern. Der Durchmesser der Proben wurde mit Rücksicht auf das zur Heizung verwendete Widerstandsgewebe auf 6 cm festgelegt. Der Speicher integriert jeweils die während eines gemessenen Zeitintervalls δt einströmende Wärmeleistung und erhöht dabei seine Temperatur um den Betrag $\delta\vartheta_S$. Mittlere

Temperatur im Meßintervall ist demnach $\vartheta_S + \frac{\delta\vartheta_S}{2}$.

Zur Berechnung von λ_P muß die spezifische Wärme für diese Temperatur benutzt werden. Die mittlere Temperatur in der Probe beträgt zu Anfang des Intervalls $\vartheta_S + \frac{\Delta\vartheta}{2}$. Sie ist am Ende des Intervalls auf

$\vartheta_S + \frac{\Delta\vartheta}{2} + \delta\vartheta_S$ angestiegen. Im Zeitmittel beträgt sie

demnach $\vartheta_S + \frac{\Delta\vartheta + \delta\vartheta_S}{2}$. Über diesen Wert ist der

für ϑ_S bestimmte Wert von λ_P aufzutragen.

Abb. 2 zeigt den Aufbau der Meßanordnung. Die zu untersuchenden Kunststoffplatten 1 sind zwischen dem Speicher 2 und den Heizplatten 3 eingeklemmt. Für den Anpreßdruck sorgt die Schraube 4 im Rahmen 5, der an Ösen am Deckel eines zylindrischen Gefäßes 6 aufgehängt ist. Der Mantel dieses Gefäßes, der mit dem Boden fest verbunden ist, läßt sich abnehmen. Er trägt eine Heiz-

vorrichtung, mit deren Hilfe er stets auf der Temperatur des Speichers gehalten wird. Der Deckel ist mit Hilfe von Neusilberstreifen an dem Deckel eines vakuumdichten Gefäßes befestigt, das über das Neusilberrohr 8 mit dem Hochvakuum-Ansatzstutzen 9 verbunden ist, der zu einer Quecksilber-Diffusionspumpe führt. An dem Neusilberrohr hängt gleichzeitig der Deckel eines Vakuumgefäßes 10, das ein Dewargefäß 11 enthält und einen besonderen Absaugestutzen trägt. Der Ansaugstutzen 9 ist mit der Pumpe verschraubt und mit dem Gestell der Pumpe fest verbunden. Der Heizmantel und das äußere Vakuumgefäß mit dem Dewargefäß lassen sich von unten über die frei hängende Meßanordnung stützen. Am Ansaugstutzen 9 ist ein Leybold-Kleinflansch 12 zum Einfüllen flüssiger Luft angebracht.

4.3. Temperaturmessung und Regelung.

Abb. 4 zeigt eine Übersicht über die Temperaturmeß- und Regelkreise. Dick ausgezogene Leitungen bedeuten Thermoelement-Kupferschenkel, dick gestrichelte Leitungen sind Konstantanschenkel. Rechts ist die Messung und Regelung der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zwischen Heizplatten und Speicher eingezeichnet, links Messung und Nullregelung der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta_M$ zwischen Speicher und Heizmantel. Unten sieht man eine Kompensationsschaltung zur Mes-

sung der Temperatur ϑ_S des Speichers, die gleichzeitig zur Bestimmung der Temperaturintervalle $\delta\vartheta_S$ dient.

Wir betrachten zunächst die Regelung der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$. Der Thermostrom, welcher der Differenz $\Delta\vartheta$ entspricht, fließt durch das Galvanometer G mit Lichtzeiger. Auf der Skala des Instruments ist verschiebbar und dadurch auf den Sollwert von $\Delta\vartheta$ einstellbar ein Prisma angebracht, hinter dem symmetrisch zwei Photozellen angeordnet sind. Diese werden je zur Hälfte angeleuchtet, wenn die Mitte des Lichtzeigers auf der Dachkante des Prismas steht. Die Photozellen steuern einen Gleichstromverstärker, dessen Ausgangsstrom die in Reihe geschalteten Heizplatten durchfließt. Durch wahlweise zuschaltbare Parallelwiderstände kann die Belastung der Heizplatten abgeglichen und für Gleichheit der Differenzen an den beiden Proben gesorgt werden. Dies ist deshalb erforderlich, weil durch das nach außen führende Neusilberrohr die Symmetrie der Meßanordnung gestört ist. Die Zuordnung von Prismenstellung zu Temperaturdifferenz ist durch die differentielle Thermokraft der Thermopaare in Heizplatte und Speicher sowie die Konstante des Galvanometers gegeben. Als solches dient ein KSG 8 von Ruhstrat.

Beim vorliegenden Verstärker ändert eine Abweichung des Lichtzeigers um ± 1 mm

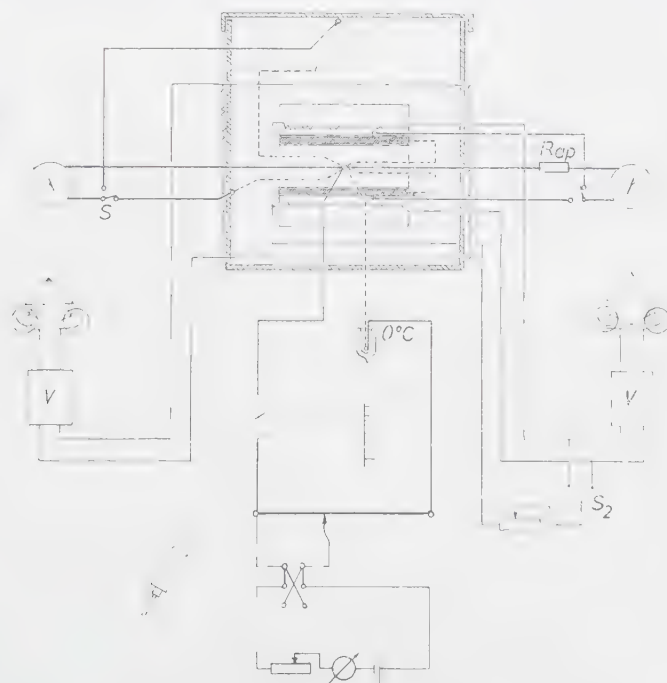


Abb. 4. Die Meß- und Regelkreise

von der Mittelstellung den Ausgangsstrom um $\pm 15\%$. Stellt man bei stärkeren Änderungen der Wärmeleitfähigkeit den Arbeitspunkt des Verstärkers rechtzeitig nach, dann lassen sich die Abweichungen des Lichtzeigers vom Sollwert unter ± 1 mm halten. Der Regelvorgang verläuft aperiodisch mit einer Zeitkonstante von 1 sec.

Ähnlich arbeitet der Regler für die Nachführung des Heizmantels. Nur ist hier das zweite Prisma in die Nullage des Lichtzeigers gerückt. Eine Lötstelle des Thermoelementes befindet sich wieder im Speicher, die zweite ist auf dem Heizmantel in Höhe des Speichers unter einer schmalen Blattfeder festgeklemmt. Als Galvanometer dient wie oben ein KSG 8. Es treten Regelschwingungen mit einer Amplitude des Lichtzeigers von ± 10 mm um den Nullpunkt und einer Frequenz von etwa 0,2 Hz auf. Da selbst einsinnige Abweichungen von 100 mm keinen merklichen Einfluß auf die λ_P -Bestimmung ausüben, konnte diese Erscheinung als erträglich hingenommen werden.

4.4. Die Temperatur des Speichers und die Temperaturintervalle wurden mit Hilfe einer Kompensationseinrichtung bestimmt. Dem Schleifdraht dieses Kompensators wird durch den Schleifer eine bestimmte Spannung eingeprägt, der eine vorgegebene Speichertemperatur entspricht. Zu einem bestimmten Zeitpunkt, an dem diese Temperatur durchlaufen wird, geht der Lichtzeiger des Galvanometers durch die Nullmarke. Man stoppt nun die Zeit von da an bis zum Durchgang durch einen vorgegebenen Teilstrich auf der Galvanometerskala, der zu einem bestimmten Meßintervall $\delta\vartheta_S$ gehört. Dieses Intervall hängt bei konstantem vorgegebenem Ausschlag über der Eichkurve des Thermoelementes von der Temperatur ab, und zwar gilt

$$\delta\vartheta_S = \delta U(\vartheta_S) \cdot \frac{\partial \vartheta_S}{\partial U}.$$

$\frac{\partial \vartheta}{\partial U}$ kann aus der Eichkurve des Thermoelementes durch Differenzieren ermittelt werden. Entsprechend ist

$$1\vartheta = AU(\vartheta) \frac{\partial \vartheta}{\partial U}.$$

In der Formel für die Wärmeleitfähigkeit kommt der Quotient $\frac{\delta\vartheta_S}{\Delta\vartheta}$ vor. Dieser ist, wie man leicht einsieht, unabhängig von der Steigung der Thermoelementkurve. Gibt man also am Galvanometer zur Heizungsregelung einen bestimmten Ausschlag vor und legt für die Messung des Zeitintervalls einen be-

stimmten Ausschlag des Nullgalvanometers in der Kompensationsschaltung zugrunde, so ist bei jeder beliebigen Temperatur im Meßbereich die Wärmeleitfähigkeit λ_P nach Berücksichtigung der Empfindlichkeiten und Kreiswiderstände der Galvanometer nur noch von der ermittelten Zeit und von der spezifischen Wärme des Speichermaterials abhängig. Abb. 5 zeigt die Temperaturdifferenzen $\delta\vartheta_S = \Delta\vartheta$ als Funktion der Temperatur.

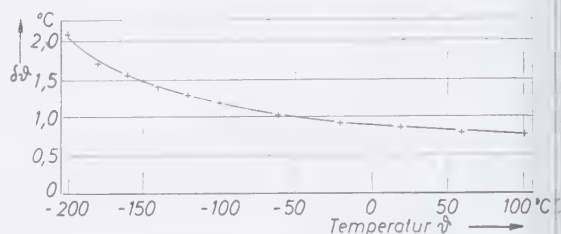


Abb. 5. Die Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Temperatur $\delta\vartheta(\vartheta)$

Zur Messung wird der Schleifer auf glatte Skalenwerte L des Schleifdrahtes eingestellt. Diesem glatten Wert L entspricht gemäß der Eichkurve des Thermoelementes eine Temperatur, die man auf $1/10$ °C ablesen kann. Zum nächsten Meßpunkt geht man so über, daß man den Schleifer um 1 cm verschiebt. Dabei wandert der Lichtzeiger des Galvanometers über den Nullpunkt der Skala zurück. Man trägt die ermittelte Wärmeleitfähigkeit zunächst über der Länge L des Kompensationswiderstandes auf, und zwar wird das bei der Schleiferstellung $L(\vartheta_S)$ ermittelte λ_P über der Abszisse $L(\vartheta_S) + \Delta L \left(\frac{1\vartheta + \delta\vartheta_S}{2} \right)$ aufgetragen. Man entnimmt zur Berechnung von λ_P den Wert der spezifischen Wärme an der Stelle $L(\vartheta_S) + \Delta L \left(\frac{\delta\vartheta_S}{2} \right)$.

Die Größen ΔL und ΔL^* sind unabhängig von der Temperatur.

Im vorliegenden Fall ergeben sie sich für $1\vartheta = \delta\vartheta_S \approx 200$ mm zu

$$1L \left(\frac{1\vartheta + \delta\vartheta_S}{2} \right) = 5,4 \text{ mm}$$

$$1L \left(\frac{\delta\vartheta_S}{2} \right) = 2,7 \text{ mm}.$$

Anschließend zeichnet man die Wärmeleitfähigkeit auf eine lineare Temperaturabszisse ab. (Die Auswertung wird durch ein Nogramm wesentlich erleichtert.)

5. Ingangsetzen der Meßanordnung

Nach Einlegen der Proben und Verschrauben des Vakuummantels wird zunächst bei Zimmertemperatur das Versuchsgesäß aus-

epumpt, um Verunreinigungen hohen Dampfdrucks zu entfernen und die Dichtigkeit der Verschraubung zu prüfen. Im Durchschnitt ist nach 30 min ein Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr zu erreichen. Danach wird das Dewargefäß zu $\frac{1}{5}$ mit flüssiger Luft gefüllt und der Mantel, in dem das Dewargefäß sitzt, über die Apparatur gestülpt und mittels Flügelmuttern verschraubt. Durch Abpumpen wird die Temperatur im Dewargefäß unter den normalen Siedepunkt der flüssigen Luft abgeköhlt. Zur Beschleunigung der Abkühlung innerhalb des inneren Gefäßes wird dieses zunächst durch den Flansch 12 (Abb. 2) mit getrockneter Luft gefüllt und dann flüssige Luft zugegeben, bis die Temperatur im Speicher auf die normale Siedetemperatur der flüssigen Luft abgesunken ist. Der Flansch wird nun wieder verschlossen und im Überschuß eingefüllte Luft abgepumpt. Nach etwa 30–40 min Abpumpzeit ist eine Temperatur von -213°C erreicht. Mit Einschalten der Quecksilberdiffusionspumpe fällt der Druck jetzt innerhalb von 5 min auf 1 bis 10^{-5} Torr. Während der ganzen Messung bleibt der Außenmantel des inneren Gefäßes auf der Temperatur der flüssigen Luft. Schaltet man die Verstärker ein, dann beginnt die Temperatur im Kupferblock zu steigen. Erst nach einiger Zeit haben sich die Temperaturgefälle und die Nachführung des beheizten Mantels richtig eingestellt. Daher gehen die ersten 2–3 Meßpunkte verloren.

4. Fehlerbetrachtung

6.1. *Systematische Fehler.* Das Meßverfahren beruht auf der Voraussetzung, daß Wärme nur durch die Folien auf den Speicher gelangen kann. Verluste oder Zufuhr von Wärme an anderen Flächen des Speichers wirken sich als Fehler aus. Zur Prüfung wurde die Speichertemperatur bei verschwindenden Temperaturdifferenzen zwischen Speicher und Heizplatten und zwischen Speicher und Schutzmantel beobachtet. Bei gut am Schutzmantel angeklebten Thermoelementdrähten zeigt sich z. B. bei $+76^\circ\text{C}$ über 80 min keine merkliche Temperaturänderung des Speichers. Für eine Temperaturdifferenz von 9°C zwischen Mantel und Speicher entsteht ein Temperaturzuwachs von nur $0,008^\circ\text{C}/\text{min}$.

Versuche an Proben aus Polyvinylchlorid mit systematischer Variation des Gasdrucks und mit und ohne Verwendung von Öl als ermittelnde Substanz sowie mit metallisierten Oberflächen brachten folgende Ergebnisse:

Konvektion bewirkt oberhalb von 10^{-2} Torr eine scheinbare Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit.

Der Wärmekontakt zwischen Folien und Heizplatten bzw. Speicherflächen ist trotz des kräftigen Anpreßdruckes unvollkommen. Dies beruht zum Teil auf Krümmung, zum anderen auf einer beim Walzen entstandenen Struktur der Probenoberflächen und ließ sich auch optisch veranschaulichen.

Bestreichen mit im Vakuum entgastem Leybold-Öl F beseitigte die Unvollkommenheit des Wärmekontaktes, die sich vorher in einem scheinbaren Sprung der Wärmeleitfähigkeit beim Übergang von 10^{-3} zu 10^{-5} Torr, d. h. beim Verschwinden der Leitfähigkeit der Lufteinschlüsse bemerkbar gemacht hatte. Merkliche Veränderungen der untersuchten Materialien durch Einwirkung des verwendeten Öls traten auch bei wochenlangender Lagerung nicht auf. Auch Metallisieren der Proben durch Überziehen mit Leitsilber 200 von Degussa, Hanau, und elektrolytisches Verstärken mit Kupfer erwies sich als brauchbar, um den beobachteten Sprung durch schlechten Wärmekontakt zu beseitigen.

6.2. Zufällige Fehler.

Aus der Gleichung [12] für λ folgt für den maximalen Fehler

$$\frac{1\lambda}{\lambda} = \pm \left(\left| \frac{1d}{d} \right| + \left| \frac{1F}{F} \right| + \left| \frac{1(1\theta)}{1\theta} \right| + \left| \frac{1(\delta\theta)}{\delta\theta} \right| + \left| \frac{1(\delta t)}{\delta t} \right| + \left| \frac{1m_S}{m_S + \frac{1m_S}{2c_S}} \right| + \left| \frac{1m_P}{m_P + \frac{2m_S c_S}{c_P}} \right| + \left| \frac{1c_P}{c_P + \frac{2m_S c_S}{m_P}} \right| + \left| \frac{1c_S}{c_S + \frac{m_P c_P}{2m_S}} \right| \right).$$

Die maximalen Fehler der einzelnen Größen sind wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1d}{d} &= \pm 1,5\% & \frac{1m_S}{m_S + \frac{1m_S}{2c_S}} &= \pm 0,04\% \\ 1(1\theta) &= \pm 0,5\% & \frac{1m_P}{m_P + \frac{2m_S c_S}{c_P}} &= \pm 0,6\% \\ 1(\delta\theta) &= \pm 0,5\% & \frac{1c_P}{c_P + \frac{2m_S c_S}{m_P}} &= \pm 1,7\% \\ 1(\delta t) &= \pm 0,2\% & \frac{1c_S}{c_S + \frac{m_P c_P}{2m_S}} &= \pm 0,5\% \\ \frac{1F}{F} &= \pm 0,7\% \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für den maximalen Fehler bei Zimmertemperatur

$$\frac{\Delta\lambda_P}{\lambda_P} = \pm 6\%$$

und für den wahrscheinlichen Fehler

$$\frac{|\lambda_P}{\lambda_P} = \pm 2,4\%$$

Mit fallender Temperatur nehmen die Lineardimensionen der Probe ab, und zwar die Dicke mit dem Ausdehnungskoeffizienten

des Kunststoffs, der Durchmesser mit dem vernachlässigbaren Ausdehnungskoeffizienten des Kupfers. Bei -200°C entsteht so für λ_P ein Minusfehler von etwa 1%. Die relativen Fehler der Temperaturintervalle $\delta\vartheta_S$ und $\Delta\vartheta$ bleiben konstant. m_S und m_P sind temperaturunabhängig. Im angenommenen Fehler von c_P

ist bereits der Temperaturgang berücksichtigt. Die Unsicherheit der spezifischen Wärme des Speichers bei tiefen Temperaturen liegt bei $\pm 1\%$. Damit ergibt sich bei -200°C ein maximaler Relativfehler der Wärmeleitfähigkeit von

$$\frac{\Delta\lambda_P}{\lambda_P} = \pm 7,5\%$$

7. Messungen und Ergebnisse

Abb. 6 zeigt das Ergebnis einer Messung an einer Probe mit 60% Polyvinylchlorid und 40% Weichmacher. Bei der Meßreihe a) sind wegen einer Störung nur wenige Punkte ge-

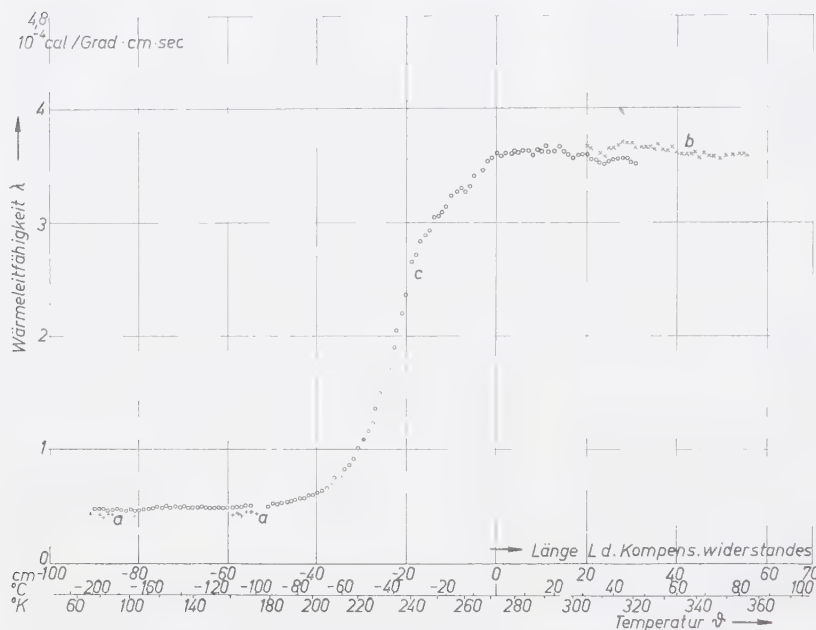


Abb. 6. Wärmeleitfähigkeit einer Probe, bestehend aus 60% Polyvinylchlorid und 40% Palatinol AH

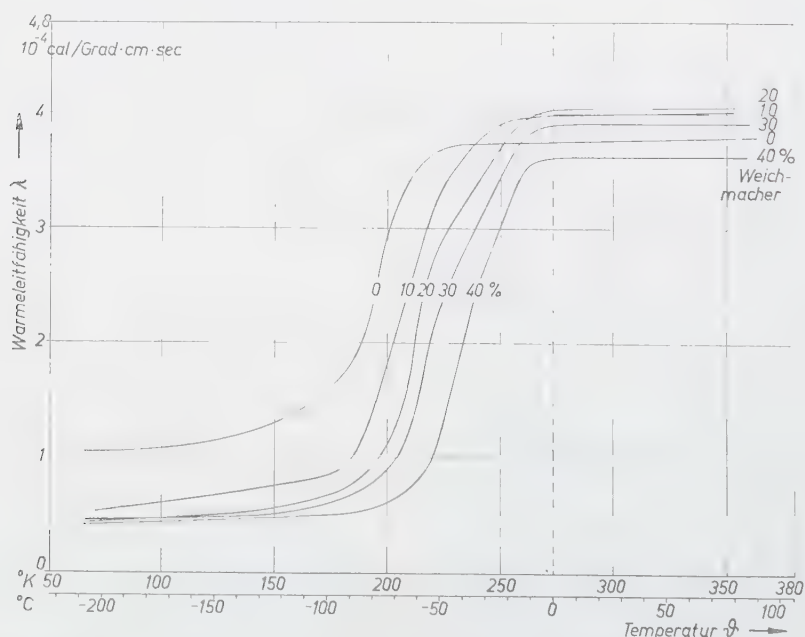


Abb. 7. Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid mit 0, 10, 20, 30 und 40% Weichmacher (Palatinol AH) in Abhängigkeit von der Temperatur

nessen, Reihe b) ist nur in einem kleinen Temperaturbereich über 0°C durchgeführt, c) stellt eine vollständige Meßreihe dar, der sich die kurzen Züge a) und b) gut anpassen. Bemerkenswert ist der steile Abfall der Kurve im Gebiet zwischen 0°C und -30°C . Abb. 7 zeigt entsprechende Kurven für eine Reihe von Proben verschiedenen Weichmachergehaltes. Es besteht im Tieftemperaturgebiet bis -150°C eindeutige Zuordnung zwischen Weichmachergehalt und Wärmeleitfähigkeit, auch in den Gebieten steilen Anstiegs bleibt dieser Zusammenhang bestehen, jedoch überschneiden sich die Kurven oberhalb -40°C derart, daß oberhalb 0°C die Wärmeleitfähigkeit von 0 bis 20% Weichmacher ansteigt, um dann über 30% nach 40% abzufallen.

Aus der Meß- und Prüfteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen

Versuch einer molekularen Deutung der äußeren Weichmachung von Hochpolymeren*)

Von Franz Würstlin

(Eingegangen am 18. September 1956)

Unsere Kenntnisse über die Weichmachung von Hochpolymeren durch äußere Weichmacher haben in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte gemacht in bezug auf

- die Weichmacherwirksamkeit und ihre Abhängigkeit von der Struktur der Weichmacher,
- das Lösevermögen und die Verträglichkeit dieser Weichmacher mit der hochmolekularen Substanz.

Die Weichmacher mischt man bekanntlich der hochmolekularen Substanz zu, um erhöhtes Formänderungsvermögen, verringerte Härte und erniedrigte Einfriertemperatur zu erzielen. Bestimmte Eigenschaftskurven der hochmolekularen Substanz, wie z. B. die η -Modulkurve über der Temperatur, sollen durch diese Weichmacherzumischung nach niedrigeren Temperaturen verschoben werden. Diese Temperaturverschiebung ΔT kann als Maß für die Weichmacherwirksamkeit gelten. Nach Zhurkow (1) ist die Weichmacherwirksamkeit ΔT bei einem bestimmten Hochpolymeren lediglich von der molaren Konzentration c des Weichmachers abhängig,

Zusammenfassung

Es wird eine halbautomatische Apparatur für die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen durch große Temperaturbereiche beschrieben. Die damit bestimmte Wärmeleitfähigkeitskonstante von weichgestelltem PVC wird als Funktion des Weichmachergehaltes und der Temperatur zwischen $T = 60^{\circ}\text{K}$ (fester Sauerstoff) und $T = 100^{\circ}\text{C} = 373^{\circ}\text{K}$ angegeben.

Schrifttum

- 1) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen. Bd. IV₁ (Technik) (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955).
- 2) Gast, Th., *Kunststoffe* 43 (1953).
- 3) Hartherz, A., Messung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoff-Folien nach dem Absolutverfahren. Diplomarbeit, Inst. f. techn. Physik, T. H. Darmstadt 1952 (unveröffentlicht).
- 4) Neubauer, R., Messung der Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid. Diplomarbeit, Inst. f. techn. Physik, T. H. (Darmstadt 1952) (unveröffentlicht).

d. h. Weichmassen mit verschiedenen Weichmachern, aber gleicher molarer Konzentration bringen gleiches ΔT . Im Gegensatz dazu wurde in mehreren Arbeiten eindeutig nachgewiesen, daß bei Weichmassen mit gleicher molarer Konzentration der Weichmacher beträchtliche Unterschiede in der Weichmacherwirksamkeit ΔT auftreten, die auf strukturelle Unterschiede in den Weichmachern zurückgeführt werden müssen (2, 3, 7). Die Folgerungen aus diesen Untersuchungen sind: Stark wirksame Weichmacher mit hohen ΔT -Werten müssen so gebaut sein, daß die für das Lösevermögen unbedingt notwendigen polaren oder polarisierbaren Gruppen im Weichmachermolekül hohe innere Beweglichkeit besitzen, besonders durch Einbau zwischen aliphatischen Kettenstücken. Die Einfriertemperatur, die Temperatur der DK-Dispersion, allgemein die Temperatur einer bestimmten Einfriererscheinung, in gewissen Fällen auch die Viskosität des reinen Weichmachers gibt Hinweise auf die innere Beweglichkeit im Weichmachermolekül. Man kann mit diesen Werten eine Reihenfolge der Weichmacher aufstellen, die konform geht mit den praktisch ermittelten Werten der Weichmacherwirksamkeit ΔT . Der Übergang von der einen zur andern hochmolekularen

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

Substanz ändert an der Reihenfolge der Weichmacher nichts (unter der Voraussetzung des Lösevermögens der Weichmacher!). Die bei einer bestimmten hochmolekularen Substanz erzielbare Weichmachung ΔT ist im wesentlichen proportional der Temperaturdifferenz der Einfriererscheinung von hochmolekularer Substanz und Weichmacher.

Die Fortschritte in den Erkenntnissen über das Lösevermögen und die Verträglichkeit von Weichmachern mit der hochmolekularen Substanz sind zweifellos nicht so bedeutend wie bei der Weichmacherwirksamkeit. Dies schon deswegen, weil hier das Problem wesentlich komplexer ist. Es sind jedoch in den letzten Jahren einige Untersuchungen an homologen Weichmacherreihen durchgeführt worden, die wertvolle Hinweise erbrachten für die Abhängigkeit der Lösetendenz der Weichmacher von ihren polaren Gruppen, von den Abständen der polaren Gruppen im Weichmachermolekül und von der Struktur des unpolaren Anteils des Weichmachers (3, 4). Ein Fortschritt ist auch darin zu sehen, daß man die Suche nach Lösungsmitteln für Hochmolekulare nicht nur rein empirisch betreibt, sondern daß man auch eine Diskussion der zwischenmolekularen Kräfte durchführt, was schon zu sehr brauchbaren Erklärungen für überraschende Lösungseffekte geführt hat. Dies kommt besonders in den Untersuchungen von O. Fuchs (5) zum Ausdruck.

Unter Mitverwendung dieser neuen Ergebnisse soll nun versucht werden, ein molekulares Bild der Weichmachung von Hochpolymeren zu geben. Da für Polyvinylchlorid (PVC) oder Mischpolymerisate mit überwiegendem Anteil an Vinylchlorid rd. 60% der z. Z. hergestellten Weichmachungsmittel verwendet werden, liegen hierfür die meisten Erfahrungen vor, und Beispiele aus diesem System PVC-Weichmacher werden deshalb in den folgenden Ausführungen häufig verwendet.

Bei PVC gehen die zwischenmolekularen Kräfte hauptsächlich von den starken C-Cl Dipolen aus. Sie führen zu Assoziaten¹⁾ von Makromolekülen, also nebenvalenten Vernetzungsstellen, welche einen Netzwerkaufbau des PVC verursachen, der auch nach Überschreiten der Einfriertemperatur teilweise noch wirksam ist, so daß PVC oberhalb

der Einfriertemperatur nicht auseinanderfließt, sondern sehr starke Kautschukelastizität besitzt (6). Die C-Cl Dipole des PVC sind auch die Haftpunkte für die Lösungsmittel- und Weichmachermoleküle, die selbst nach bisheriger Erfahrung mindestens einen Dipol im Molekül enthalten müssen, in dem oft zusätzlich noch polarisierbare Gruppen, wie z. B. der Benzolring der Phthalsäure, eingebaut sind. Fügt man dem PVC einen derartigen polaren Weichmacher zu, so werden Weichmachermoleküle an C-Cl Dipolen des PVC solvatisieren. Nach Jenckel (7) werden schlecht lösende, nur quellende Weichmacher an die noch freien polaren Gruppen des PVC gehen und die zwischenmolekularen Bindungen der hochmolekularen Substanz (Aggregate) nicht stören, so daß bei einem solchen Weichmacher noch starke Kautschukelastizität erhalten bleibt. Bei einem stark lösenden Weichmacher werden dagegen die Aggregate PP aufgelöst durch die entstehenden Solvatbindungen PW. Diese Anschauung wird sehr gut bestätigt durch die Untersuchungen von Walter (8), der an Hand von Kompressionsmessungen den Einfluß des Lösevermögens der Weichmacher auf die Netzwerkstruktur des PVC studiert hat.

Polystyrol besitzt im Gegensatz zu PVC keine polaren Gruppen und keine zwischenmolekularen Dipolbindungen. Es fehlt hier oberhalb der Einfriertemperatur der kautschukelastische Bereich fast vollständig (6). Polystyrol geht oberhalb der Einfriertemperatur in eine flüssigkeitsähnliche Substanz mit hohem Formänderungsvermögen über und ist so eine typische Spritzgußmasse. Diese hochmolekulare Substanz läßt sich mit vielen Lösungsmitteln und Weichmachern weichmachen. Es findet sich aber nach Jenckel (7) kein Unterschied im Verhalten der Weichmacher im Sinne von quellenden und lösenden Weichmachern, weil hier die Dipole als Ansatzpunkte für die weitreichenden zwischenmolekularen Dipolbindungen fehlen. Das ist zweifellos auch der Grund dafür, daß die Weichmachung von Polystyrol durch äußere Weichmacher bis heute keine technische Bedeutung hat. Man kann zwar Polystyrol weichmachen, wie die zahlreichen Untersuchungen von Jenckel klar beweisen. Aber alle diese Weichmacher haben mangels polarer Haftpunkte eine zu starke Diffusionstendenz, und die Weichmassen haben technisch gesehen keine genügende Beständigkeit. Polystyrol ist die typische Substanz für innere Weichmachung durch Mischpolymerisation mit einer Substanz, die als Polymeres

¹⁾ Assoziat wird als Zusammenlagerung von Molekülen verwendet, mit der speziellen Unterteilung: Aggregat PP = Zusammenlagerung Polymer-Polymer, Solvat PW = Zusammenlagerung Polymer-Weichmacher.

eine Einfriertemperatur unter der des Polystyrols liefert.

Bei einer hochmolekularen Substanz wie PVC mit starken Aggregaten PP besteht bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht zwischen aggregierten und nicht aggregierten Stellen mit einer fixierten Zahl von nebervalenten Bindungen, die selbst nur von momentaner Dauer zu sein brauchen. Eine Temperaturerhöhung wirkt sich gegen Aggregate aus, das Gleichgewicht verschiebt sich zu einer verringerten Zahl von Bindungsstellen, und die Substanz wird somit weicher. Tritt nun noch Weichmacher hinzu, so werden nach Doolittle (9) eine Anzahl von polaren Stellen der hochmolekularen Substanz für die Aggregatbindung blockiert durch die Solvatbindung, vielleicht werden sogar bei stark lösendem Weichmacher einige Aggregatbindungen zugunsten von Solvatbindungen aufgehoben. Auch für die Solvatbindungen existiert ein von Temperatur und Konzentration abhängiges Gleichgewicht, wobei auch hier wieder die einzelne Solvatbindung von momentaner Dauer sein kann und die bei bestimmter Konzentration und Temperatur fixierte Zahl von Solvatbindungen unter veränderten Bedingungen einen andern Wert hat. Eine Temperaturerhöhung wird sich dabei immer vermindern auf die Anzahl der Assoziat auswirken, wobei aber bei der gleichen Temperatur die Solvatbindung um so stärker überwiegt, je stärker die Lösekräft des Weichmachers ist.

Doolittle (9) macht in diesem Zusammenhang auf einen interessanten Unterschied zwischen innerer und äußerer Weichmachung aufmerksam: Man stellt zwei Weichmassen her, die bei einer niederen Temperatur dieselben mechanischen Eigenschaften aufweisen. Die eine Masse ist ein mit äußerem Weichmacher weichgemachtes PVC, die andere Masse ein Mischpolymerisat von Vinylchlorid mit einer weniger polaren Komponente. Beim Mischpolymerisat sind eine Anzahl von weichmachenden Gruppen durch Hauptvalenzbindung in die hochmolekulare Substanz eingebaut. Durch den Einbau über eine Hauptvalenzbindung ist diese Zahl der weichmachenden Gruppen temperaturunabhängig. In dem Mischpolymerisat ist außerdem eine konstante Anzahl von polaren Gruppen vorhanden, die alle zur Aggregatbindung befähigt sind, wobei aber bei einer bestimmten Temperatur nur wenige Aggregate bestehen, deren Anzahl durch ein thermodynamisches Gleichgewicht geregelt wird und mit steigender Temperatur abfällt. Bei

der Weichmasse mit äußerem Weichmacher ist ebenfalls eine Anzahl der polaren Haftpunkte des PVC durch Solvate blockiert für die Aggregatbindung. Von den restlichen freien und zur Aggregatbindung befähigten polaren Gruppen bildet bei einer bestimmten Temperatur wieder eine thermodynamisch geregelte Zahl von Dipolen solche Aggregate. Wird auch hier die Temperatur erhöht, so geht die Zahl der Solvate zurück, die Zahl der freien und zu einer Aggregatbindung befähigten Dipole steigt aber im Gegensatz zum Mischpolymerisat an. Der thermodynamisch mit steigender Temperatur bedingte Abfall der Zahl der Aggregate wird dadurch gemildert, und von den beiden bei tiefer Temperatur gleichen Massen wird bei erhöhter Temperatur die mit äußerem Weichmacher versetzte Weichmasse die höhere mechanische Festigkeit aufweisen.

Bei einer mit äußerem Weichmacher weichgemachten hochpolymeren Masse wird nach dieser Auffassung immer nur ein Teil der Weichmachermoleküle solvatisiert sein, obwohl die hochpolymere Masse noch genügend freie, weder solvatisierte noch aggregierte Haftpunkte besitzt. Das Nebeneinander von solvatisierten und unsolvatisierten Weichmachermolekülen, auch schon bei relativ kleinen Weichmacherkonzentrationen, wird durch eine Reihe von Experimenten und Erscheinungen gestützt. Der erste Nachweis gelang mit dielektrischen Messungen an weichgemachten Hochpolymeren mit einem Gehalt an Weichmacher (10). Die Temperatur des Verlustfaktormaximums $tg \delta_{\max}$ verschob sich mit steigendem Weichmacheranteil zu niederen Werten, und es bildete sich mit steigendem Weichmacheranteil ein zweites Verlustfaktormaximum aus, das dem unsolvatisierten Weichmacher zugeordnet wurde²⁾. In einem breiten Konzentrationsbereich nahm mit steigendem Weichmacheranteil sowohl der Anteil an solvatisiertem als auch an unsolvatisiertem Weichmacher zu, ohne daß eine Grenze sichtbar war, bis zu welcher der Weichmacher nur zum Ausbau einer Solvathülle dient. Bei hohen Weichmacheranteilen ist zwar die Tendenz zur Ausbildung

²⁾ Dieses Maximum verschiebt sich mit steigender Weichmacherkonzentration nach niedrigeren Temperaturen bis zur Temperatur des $tg \delta_{\max}$ der reinen Weichmacherflüssigkeit. Im letzteren Falle liegt der freie, unsolvatisierte Weichmacher vor. Offensichtlich gibt es aber für den unsolvatisierten Weichmacher in der Weichmasse noch Übergangszustände insofern, als sich zwar eine eigene Dispersion zeigt, die jedoch noch nicht die Temperaturlage der reinen Weichmacherflüssigkeit aufweist.

einer Solvathülle erkennbar. Sie kann aber nur erreicht werden bei einem großen Überschuß an Weichmacher mit einem beträchtlichen Anteil an unsolvatisiertem Weichmacher. Die Nachweisempfindlichkeit für das erste Auftreten von unsolvatisiertem Weichmacher ist bei dieser dielektrischen Methode gering, und es ist durchaus möglich, daß schon bei kleinerem Weichmachergehalt unsolvatisierter Weichmacher vorhanden ist.

Mit andern Methoden ist ebenfalls in weichgemachten hochpolymeren Substanzen neben solvatisiertem auch unsolvatisierter Weichmacher beobachtet worden, ohne daß irgendwo in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung eine scharfe Grenze auftrat. Luther führte im UR-Gebiet Absorptionmessungen an weichgemachtem PVC durch und fand dabei Kennzeichen für solvatisierte und unsolvatisierte Weichmachermoleküle. Bei zunehmendem Weichmacheranteil fand er aber ebenfalls keinen ausschließlichen Ausbau der Solvathülle bis zu einem Endwert (11). Jenckel (7) betont, daß dieser dielektrisch beobachtbare Unterschied zwischen solvatisiertem und unsolvatisiertem Weichmacher bei den Bestimmungen der Einfriertemperatur an weichgemachten Massen nie zum Ausdruck kommt. Es besteht allerdings die Frage, ob diese Methode das genügende Auflösungsvermögen besitzt.

Das Auftreten von unsolvatisierten Weichmachermolekülen in weichmacherarmen Mischungen muß bei der großen Beweglichkeit der Weichmachermoleküle in manchen Messungen zum Ausdruck kommen. Die elektrische Leitfähigkeit (bei hochmolekularen Substanzen nur Ionenleitfähigkeit) als Produkt $\kappa = n \cdot q \cdot v$ aus Zahl n , Ladung q und Beweglichkeit v der Ladungsträger scheint tatsächlich auf dieses Auftreten von unsolvatisiertem Weichmacher anzusprechen. In Abhängigkeit von der Konzentration des Weichmachers in PVC-Mischungen tritt der Leitfähigkeitsanstieg oder der reziproke Abfall des spezifischen Widerstandes schon bei kleinen Weichmacherkonzentrationen auf (12), bei welchen dielektrisch der unsolvatisierte Weichmacher noch nicht zu sehen ist. Es ist durchaus verständlich, daß Knappe bei PVC-Weichmacher-Gemischen eine weitgehende Parallelität von Leitfähigkeit und Diffusion in Abhängigkeit von der Weichmacherkonzentration festgestellt hat (13). Er schließt hieraus, daß derselbe molekulare Vorgang die Diffusion und die Leitfähigkeit steuert, nämlich die Wanderung von Weichmachermolekülen, welche gleichzeitig La-

dungsträger sind. Der Anstieg der Leitfähigkeit mit steigendem Weichmacheranteil ist ein Anstieg des Produktes $\kappa = n \cdot q \cdot v$, der sicherlich zum größten Teil auf die Vergrößerung von n zurückgeführt werden muß.

An einer weichgemachten Reihe mit verschiedenem Gehalt an Weichmacher wurde bereits mehrfach die Gleichstromleitfähigkeit jeder Mischung bei der Temperatur des mit konstanter Frequenz bestimmten $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ gemessen. Die dielektrische Messung ermöglicht dabei wie bei der Bestimmung der Einfriertemperatur oder der Temperatur des mechanischen Dämpfungsmaximums für jede Weichmasse das Aufsuchen derjenigen Temperatur, bei der die Weichmassen gleiche mechanische Eigenschaften besitzen. Die Messungen ergaben nun für diese Weichmassen bei den Temperaturen des $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ nicht nur gleiche mechanische Festigkeit, sondern auch gleiche elektrische Leitfähigkeit (14). Das Produkt $\kappa = n \cdot q \cdot v$ hat demnach einen konstanten Wert. Nimmt man an, daß als Ladungsträger immer die Weichmachermoleküle mit gleichem q wirken, so reduziert sich die Gleichung auf $n \cdot v = \text{const.}$ Bei einer hart eingestellten Masse ist die Zahl n der unsolvatisierten wanderungsfähigen Weichmachermoleküle klein. Man findet aber die konstante Leitfähigkeit erst bei erhöhter Temperatur, bei welcher die Beweglichkeit v dieser unsolvatisierten Weichmachermoleküle hoch ist. Umgekehrt ist bei einer weichen Masse die Zahl n der wandernden Weichmachermoleküle groß, ihre Beweglichkeit ist aber bei der tieferen Temperatur der Messung entsprechend kleiner. Qualitativ läßt sich also das Ergebnis durchaus verstehen: Für alle Mischungen aus einem bestimmten PVC und einem bestimmten Weichmacher, gemessen mit konstanter Frequenz jeweils bei der Temperatur des $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, gilt $\kappa = n \cdot q \cdot v = \text{const.}$

Diese qualitative Überlegung gilt auch für die Diffusion der nicht solvatisierten Weichmachermoleküle, und es ist so wiederum verständlich, wenn Boyer zu dem Schluß kommt, daß Weichmassen gleicher Kältefestigkeit bei dieser Temperatur auch den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen (15). Aus seinen Überlegungen entnimmt man das anschauliche Bild, daß in einer Weichmasse bei plötzlich und örtlich begrenzt auftretendem mechanischem Spannungsfeld die nicht blockierten Weichmachermoleküle nach diesem Ort erhöhter Spannung hin diffundieren. Ist die Diffusion – wieder ein Produkt aus Zahl n und Beweglichkeit v der unsolvatisierten, wanderungsfähigen Weichmachermole-

küle – hoch genug, so kann die Spannung rechtzeitig abgebaut werden, ohne daß es zu einem Bruch kommt. Die Weichmacher mit guter Wirksamkeit erreichen das geforderte Produkt $n \cdot v$ mit weichmacherarmen Mischungen bei kleiner Zahl n , aber hoher Beweglichkeit v , die schlecht wirksamen Weichmacher dagegen mit weichmacherreichen Mischungen durch große Zahl n bei kleiner Beweglichkeit v .

Wie eingangs betont wurde, ist die Voraussetzung für eine hohe Weichmacherwirksamkeit die hohe Beweglichkeit der polaren Gruppen im Weichmachermolekül. Dies ist meist mit einer hohen Beweglichkeit des ganzen Weichmachermoleküls verbunden, das somit zur Wanderung bzw. Diffusion sehr geeignet ist. Das starke Diffusionsvermögen der gut wirksamen Weichmacher macht es erklärlich, daß eben diese wirksamen Weichmacher auch diejenigen sind, die am stärksten zur Weichmacherwanderung neigen und die auch die stärkste Extrahierbarkeit zeigen (16).

Zur Extrahierbarkeit des Weichmachers aus der Weichmasse ist noch zu sagen, daß schon mehrfach Versuche unternommen wurden, den unsolvatisierten Weichmacher zu extrahieren, ohne den solvatisierten Weichmacher aus der Weichmasse zu entfernen. Alle derartigen Versuche verlaufen aber meistens so, daß bei genügender Versuchszeit die gesamte Weichmachermenge herausgelöst wird, wobei die Kurve der extrahierten Menge über der Extraktionszeit gleichmäßig ohne Andeutung eines Knickes verläuft. Auch dies scheint für das Vorliegen eines Gleichgewichts von solvatisiertem und unsolvatisiertem Weichmacher zu sprechen.

Eine Herabsetzung der unerwünschten Weichmacherwanderung und Extrahierbarkeit bei einer vorgeschriebenen Kältefestigkeit kann vom Weichmacher aus nur durch die Verminderung des Diffusionsvermögens und damit der Beweglichkeit erfolgen, was sich unweigerlich in der verminderten Weichmacherwirksamkeit ΔT bemerkbar macht und zur Folge hat, daß man zur Erzielung einer bestimmten Kältefestigkeit eine weichmacherreiche Mischung verwenden muß. Bei den Polymer-Weichmachern erkaufte man also die erwünschte Verminderung der Weichmacherwanderung und Extrahierbarkeit durch die Verschlechterung der Weichmacherwirksamkeit.

In einer Diskussion mit H. Luther kam zum Ausdruck, daß die angeführten Tatsachen genügend Anlaß geben zur Anschau-

ung eines thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen solvatisierten Molekülen PW und unsolvatisierten Weichmachermolekülen WW einer Weichmasse, so daß also die Aggregate der hochmolekularen Substanz PP und des unsolvatisierten Weichmachers WW im Gleichgewicht mit den Solvaten PW stehen müßten etwa nach

$$PP + WW \rightleftharpoons 2PW$$

$$\frac{[PW]^2}{[PP] \cdot [WW]} = K \quad ^3)$$

Die Gleichgewichtskonstante K wäre dabei von der Art der hochmolekularen Substanz und des Weichmachers abhängig, sowie von der Konzentration der Mischung und der Temperatur. Bei starken polaren Gruppen in der hochmolekularen Substanz und im Weichmacher könnte man ein hohes K erwarten, das jedoch mit steigender Temperatur und Weichmacherkonzentration stark absinken kann. Bis jetzt sind derartige Zahlen noch nicht ermittelt worden. Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß sich unsere Kenntnis über Weichmacher in dieser Richtung weiter entwickelt.

Zusammenfassung

Aus den bisher vorliegenden Messungen an weichgemachten Massen und dem Nachweis von solvatisiertem und nicht solvatisiertem Weichmacher wurde die Vorstellung über ein in jeder Weichmasse herrschendes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen solvatisierten und nicht solvatisierten Weichmachermolekülen entwickelt. Das Gleichgewicht hängt von der Art der hochpolymeren Substanz und des Weichmachers, von der Konzentration des Weichmachers in der Weichmasse und von der Temperatur ab. Die nicht solvatisierten Weichmachermoleküle sind die diffundierenden Moleküle, welche für alle Vorgänge der Weichmacherwanderung, Gleichstromleitfähigkeit usw. verantwortlich gemacht werden.

Schrifttum

- 1) Zhurkov, S. N. und R. J. Lerman, C. R. Akad. Sci. USSR **47**, 106 (1945). – Zhurkov, S. N., C. R. Akad. Sci. USSR **47**, 475 (1945).
- 2) Jenckel, E. und R. Heusch, Kolloid-Z. **118**, 56 (1950).
- 3) Würstlin, F. und H. Klein, Kolloid-Z. **128**, 136 (1952); Kunststoffe **42**, 445 (1952); Makromol. Chem. **16**, 1 (1955); Kunststoffe **46**, 3 (1956).
- 4) Doty, P. M. und H. S. Zable, J. Polymer Sci. **1**, 90 (1946). – Thinius, K. Chem. Techn. **2**, 14 (1950); **4**, 471 (1952); **6**, 287–330 (1954). – Schmidt, P., Kunststoffe **41**, 23 (1951); **42**, 142 (1952). – Hartmann, A. und F. Glander, Kolloid-Z. **137**, 79 (1954). – Hartmann, A., Kolloid-Z. **142**, 123 (1955). – Walter, A. T., J. Polymer Sci. **13**, 207 (1954).

³⁾ Zweifellos sind die beiden Gleichungen zu sehr vereinfacht, z. B. schon deswegen, weil man, wie bereits angedeutet, nicht nur mit solvatisiertem und freiem, unsolvatisiertem Weichmacher rechnen muß, sondern auch mit Übergangszuständen innerhalb des unsolvatisierten Weichmachers.

5) Fuchs, O., *Kunststoffe* **43**, 409 (1953); *Makromol. Chem.* **18/19**, 166 (1956).

6) Schmieder, K. und K. Wolf, *Kolloid-Z.* **134**, 137 (1953).

7) Jenckel, E., Die Wirkung von Weichmachern und ihre molekulare Deutung in: Stuart, H. A., *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. IV, Kap. 9 (Berlin 1956).

8) Walter, A. T., *J. Polymer Sci.* **13**, 207 (1954).

9) Doolittle, A. K., *The technology of solvents and plasticizers*. New York, London 1954.

10) Würstlin, F., *Kolloid-Z.* **113**, 18 (1949) und **120**, 84 (1951).

11) Luther, H., W. Stein, *Z. Elektrochem.* **60**, 1115 (1956).

12) Würstlin, F., *Kunststoff-Technik* **11**, 269 (1941). – Birnthal, W., *Kunststoffe* **38**, 11 (1948).

13) Knappe, W., *Z. angew. Phys.* **6**, 97 (1954).

14) Davies, J. M., R. F. Miller und W. F. Busse, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 361 (1941). – Fuoss, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 378 (1941). – Würstlin, F., *Kolloid-Z.* **105**, 9 (1943).

15) Boyer, R. F., *J. appl. Phys.* **22**, 723 (1951).

16) Aiken, W., T. Alfrey, A. Janssen und H. Mark, *J. Polymer Sci.* **2**, 178 (1947).

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., München

Dielektrische Eigenschaften des Sorptionswassers in hochpolymeren Isolierstoffen *)

Von H. Veith

Mit 6 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 23. November 1956)

In der technischen Isolierstoffphysik war von jeher dem Einfluß von Wasser und Luftfeuchte auf Werkstoffe, insbesondere dem starken exponentiellen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von Kunststoffen mit

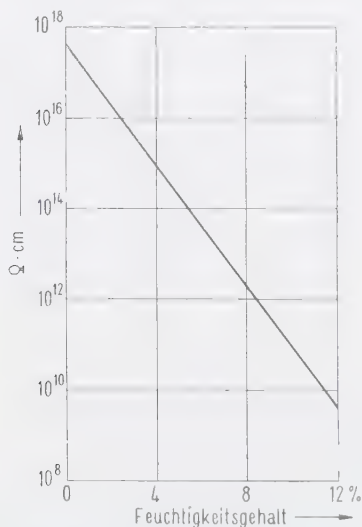


Abb. 1. Isolationswiderstand von Papier (23° C)

wachsendem Wassergehalt, notwendigerweise große Beachtung zu widmen. (Vgl. Abb. 1, zu der zu bemerken ist, daß ungetrocknetes Isolierpapier einen Wassergehalt von etwa 8% hat, sein spezifischer Widerstand also fast 6 Zehnerpotenzen tiefer liegt als sein

Gebrauchswiderstand.) Es liegt nahe, diesen exponentiellen Charakter der Abhängigkeit Isolationswiderstand–Wassergehalt im Sinne der Nernst-Thomson'schen Beziehung (1) auf den Anstieg der Dielektrizitätskonstanten des Kunststoffes mit dem Wassergehalt zurückzuführen: Da die potentielle Energie zweier Ladungen umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante ist, wird sich der Dissoziationsgrad α des Wassers in grober Näherung etwa nach der Boltzmann-Formel

$$\alpha \sim e^{\frac{\text{const}}{\epsilon(c) \cdot T}} \quad (1)$$

einstellen (10). Wir wissen heute, daß schon bei der Deutung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen kompliziertere Vorgänge wie Ionenbildung über Assoziationsketten eine Rolle spielen [vgl. die Arbeiten von A. Gierer und K. Wirtz sowie E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann im Anschluß an die Euckenschen Ergebnisse zur Struktur des Wassers (2)]. Da jedoch die Beziehung 1 sicherlich den Kern einer Deutung des exponentiellen Leitfähigkeitsanstiegs enthalten wird, so war sie – neben dem Studium des Verhaltens von Sorptionswasser selbst – Anlaß, an einer Reihe von Kunststofftypen den Verlauf des DK-Anstiegs mit dem Wassergehalt theoretisch und experimentell zu untersuchen.

Man kann zunächst einmal die Gesamt-DK eines Kunststoff-Wassersystems nach einer der bekannten Mischungsregeln aus den DK-Werten der beiden Komponenten berechnen. Reine Parallel- oder Serienschaltung schiedet

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

nach der gewählten Meßanordnung (vgl. unten) vollkommen aus. Die logarithmische Mischungsregel mittelt über Parallel- und Serienschaltung und ergibt für kleine Wassergehalte einen relativen DK-Zuwachs pro Konzentrationseinheit von (3)

$$\frac{\partial \epsilon}{\epsilon_0 \partial c} = \ln \frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} \quad [2]$$

ϵ_0 bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Kunststoffs, ϵ_1 bedeutet die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Wassers.

Eine unter Voraussetzung kugelförmiger, im Dielektrikum verteilter Wassertröpfchen abgeleitete Mischformel ergibt:

$$\frac{\partial \epsilon}{\epsilon_0 \partial c} = 3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} \quad [3]$$

In theoretischer Hinsicht wird es hier und im folgenden genügen, den Differentialquotienten $\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon}{\partial c}$ des relativen DK-Zuwachses nach der Feuchtekonzentration bei verschwindendem Feuchtigkeitsgehalt c in Betracht zu ziehen, da der Wassergehalt unserer Kunststoffe in der Regel bei kleineren Werten liegt. Dieser Koeffizient soll im folgenden kurz „DK-Feuchtekoefizient“ genannt werden.

Abb. 2 zeigt die Meßergebnisse an zwei polaren Kunststoff-Filmen mit der bei Raumtemperatur gleichen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 4,5$. Hieraus folgt mit der logarithmischen Mischungsregel ein DK-Feuchtekoefizient von 3,1, bei tröpfchenförmiger Verteilung (Kugeleinstreuung) nur von 2,5. Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß die Meßwerte beider Filme die Werte der genannten Mischungsformel weit überschreiten, daß also eine makroskopische Verteilung dieser Art mithin wenig wahrscheinlich ist, was vielmehr auf eine molekulare Verteilung des Wassers in diesen Kunststoffen hindeutet (7).

Bei der Berechnung des DK-Zuwachses bei molekularer Verteilung des Wassers folgen wir der Theorie von Onsager (4), da die Verwendung des Lorenz-Ausdruckes für das

innere Feld bei hohen Konzentrationen starker polarer Molekeln bekanntlich zu hohen ferroelektrischen Curie-Punkten führen würde. Der Onsagersche Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante einer monomolekularen Flüssigkeit lautet:

$$\epsilon - 1 = \frac{3}{4\pi} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2\epsilon} + N_1 \frac{\mu^2}{9kT} \frac{(n_1^2 + 2)^2 (2\epsilon + 1)}{(n_1^2 + 2\epsilon)^2} \quad [4]$$

N_1 Molekelzahl/cm³; n_1 Brechungsindex; μ Dipolmoment.

Bei Verwendung der bekannten Molekular- und Materialkonstanten des Wassers ergibt sich aus dieser Formel für Raumtemperatur ein DK-Wert von $\epsilon = 29$. Der noch verbleibende Unterschied gegenüber dem tatsächlichen Wert der Dielektrizitätskonstante des Wassers $\epsilon = 80$ kann, wie z. B. in der Kirkwoodschen Theorie (5), nahezu quantitativ auf die in der obigen Formel noch nicht berücksichtigte spezielle Assoziationsstruktur des Wassers zurückgeführt werden.

Entsprechend ergibt sich die Dielektrizitätskonstante einer Lösung mehrerer Komponenten durch einfache Summation der Glieder von Formel [4]:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} = \sum N_k \left[\frac{3}{4\pi} \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2\epsilon} v_k + \frac{\mu_k^2}{9kT} \frac{(n_k^2 + 2)^2 (2\epsilon + 1)}{(n_k^2 + 2\epsilon)^2} \right] \quad [5]$$

$$v_k = \frac{M_k}{N_{Lo} k} \text{ Molekularvolumen,}$$

N_L Loschmidtsche Zahl,

N_k Molekelzahl/cm³,

wobei

$$\sum N_k v_k = 1 \text{ cm}^3. \quad [5a]$$

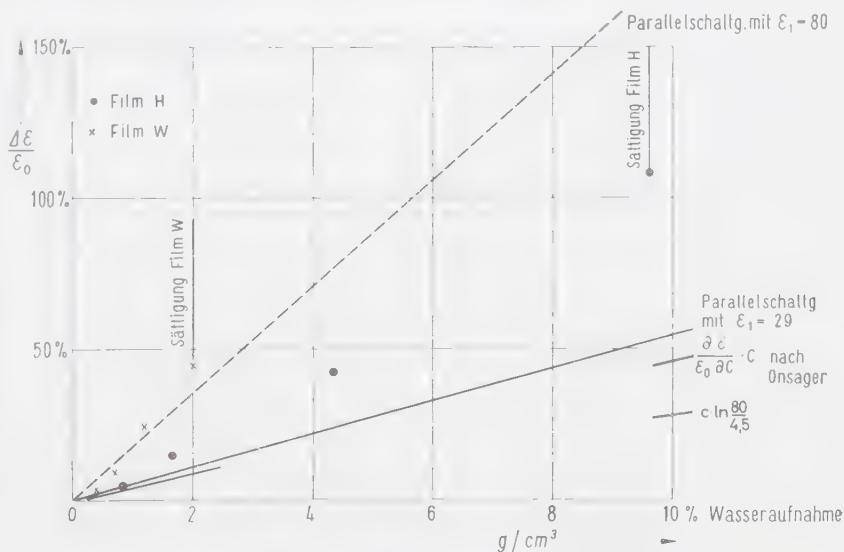


Abb. 2. Erhöhungen der Dielektrizitätskonstanten zweier polarer Filme mit der Wasseraufnahme c bei 23°C. ● Film H ($\epsilon_0 = 4,5$), × Film W ($\epsilon_0 = 4,5$). Eingezeichnet sind ferner der $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0}$ (c)-Verlauf bei reiner Parallelschaltung mit $\epsilon_1 = 80$ und $\epsilon_1 = 29$, sowie die Anfangstangenten (bei $c = 0$) für monomolekulare Wasserverteilung (Formel 6) und für den Fall der logarithmischen Mischung mit $\epsilon_1 = 80$ (Formel 2)

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Formel ist eine genügend freie Drehbarkeit aller Dipole. Bei den niedrigen Frequenzen, bei denen wir unsere DK-Messungen ausführen, dürfte diese Voraussetzung für das Sorptionswasser erfüllt sein. Obwohl im allgemeinen die Orientierung der polaren Gruppen eines Kunststoffes stärker behindert ist,

Konzentration c des Wassers in g/cm^3 (besser: Wassergehalt)

Dipolmoment des Wassermoleküls im Dampfzustand $\mu_1 = 1,84 \cdot 10^{-18} \text{ dyn}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^2$

Brechungsindex des Wassers, 20° C (D-Linie)

$$n_1 = 1,3329$$

Dichte des Wassers, 20° C

$$\rho_1 = 0,9982 \text{ g/cm}^3$$

$$N_1 = \frac{\rho_1 \cdot N_A}{18}$$

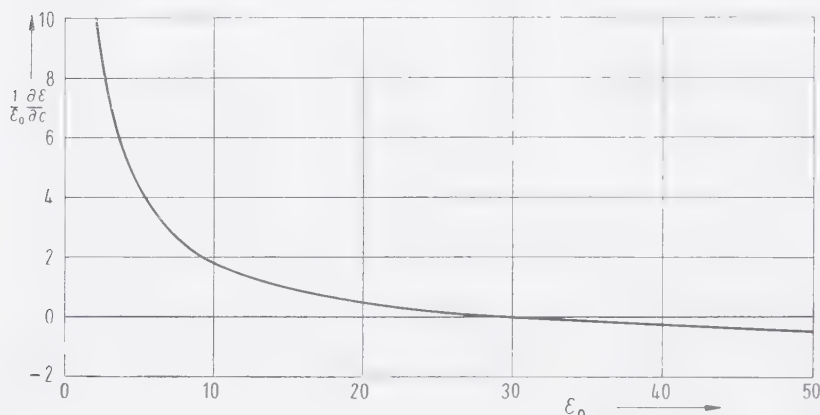


Abb. 3. Berechnete Feuchtekoeffizienten (Formel 6) der Dielektrizitätskonstanten polarer Stoffe mit einem Brechungsindex $n_0 = 1,5$ in Abhängigkeit von deren statischer DK ϵ_0 , bei monomolekularer Verteilung des Wassers

so erscheint doch Formel [5] zur Berechnung des Differentialquotienten der Dielektrizitätskonstante nach dem Wassergehalt bei verschwindenden Wassergehalten anwendbar, da in diesem Fall effektive Molekularkonstanten aus der experimentell feststellbaren Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex des Kunststoffes erschlossen werden können (9). Das so gefundene Dipolmoment ist naturgemäß nicht das wahre Dipolmoment, sondern ein infolge der vorhandenen Rotationsbehinderung reduziertes effektives Dipolmoment. In der aus [5] folgenden Formel für den DK-Zuwachs sind im übrigen die Molekularkonstanten des Kunststoffes bereits durch dessen Dielektrizitätskonstante eliminiert:

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right|_{c=0} = \frac{1}{\rho_1} 4\pi \epsilon_0 \frac{2\epsilon_0 + n_0^2}{2\epsilon_0^2 + n_0^2}$$

$$\left[-\frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi \epsilon_0} + \frac{3}{4\pi} \frac{n_1^2 - 1}{2\epsilon_0 + n_1^2} + N_1 \frac{\mu_1^2}{9kT} \frac{(n_1^2 + 2)^2 (2\epsilon_0 + 1)}{(2\epsilon_0 + n_1^2)^2} \right] \quad [6]$$

Abb. 3 zeigt den Verlauf des DK-Zuwachses nach Formel [6] in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 des Kunststoffes, bei einem Brechungsindex des Kunststoffes von $n_0 = 1,5$. Im übrigen wurden die folgenden Daten zugrunde gelegt:

aus Formel [6] leicht zu ersehen ist. Es ergäbe sich hieraus eine einfache Möglichkeit zur Prüfung der Onsagerschen Theorie: Spurenweises Zufügen von Wasser zu Stoffen mit einer Dielektrizitätskonstante oberhalb 30 und nicht erst oberhalb 80 muß die Gesamt-DK vermindern.

Die Werte der theoretischen Kurve liegen im übrigen knapp unterhalb einer linearen

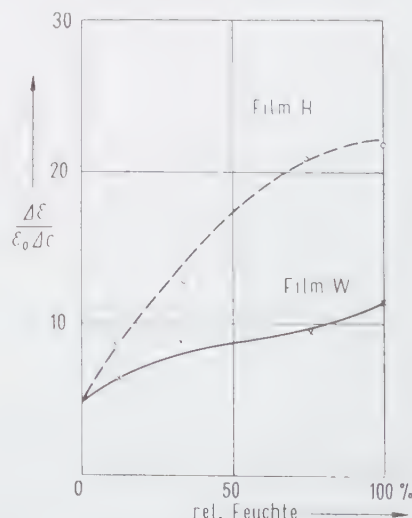


Abb. 4. Beobachtete (integrale) DK-Feuchtekoeffizienten zweier polarer Filme

DK-Mischung, der Dielektrizitätskonstante des Kunststoffes mit der „Onsager-DK“ des Wassers $\epsilon = 29$, also einer Parallelschaltungskurve mit Onsager-Wasser. Dies ist für den speziellen Fall der beiden angeführten Kunststofftypen mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 4,5$ in Abb. 2 noch einmal gezeichnet. Es geht daraus weiterhin hervor – was der Formel [5] für den Verlauf der Dielektrizitätskonstante über den gesamten Konzentrationsbereich nicht ohne weiteres angesehen werden kann –, daß auch der weitere Verlauf der DK-Kurve dicht unterhalb der Geraden der Parallelschaltung mit $\epsilon = 29$ verlaufen wird, also annähernd mit der Wasserkonzentration linear verläuft.

Abb. 2, besser noch Abb. 4, zeigen nun, daß die gemessenen DK-Erhöhungen bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen, etwa unterhalb der 10% rel. Luftfeuchte entsprechenden Konzentration, die theoretischen Erwartungen nach Onsager bestätigen. Nach größeren Wasserkonzentrationen hin wird jedoch auch diese theoretische Kurve noch überschritten. Die Überschreitungen sind besonders hoch bei dem Film W mit geringer

die Wasseraufnahme von Film W nur etwa $\frac{1}{5}$ der Wasseraufnahme von Film H beträgt.

Zwei Möglichkeiten verbleiben, die Überschreitung der abgeleiteten theoretischen Werte bei höheren Konzentrationen zu erklären:

Wie aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante der beiden Kunststoffe (Abb. 5) zu ersehen ist, ist die Orientierung der Dipolgruppen bei beiden Kunststofftypen selbst bei Raumtemperatur noch stark behindert. Diese Rotationsbehinderung wird durch das Sorptionswasser teilweise aufgehoben. Hierauf deutet insbesondere auch die stärkere DK-Erhöhung (bezogen auf gleichen Wassergehalt) bei dem Film W mit tieferliegendem Erweichungsintervall, also mit an sich kleinerem Rotationsbehinderungs-Potential. In der Sprache der Kunststoff-Technik spielt das Wasser hier also die Rolle eines „Weichmachers“.

Eine zweite Ursache für die anomalen DK-Erhöhungen bei Wasseraufnahme könnte eine mit wachsendem Wassergehalt fortschreitende Assoziation oder Solvation der sorbierten Wassermolekeln sein. Wie erwähnt,

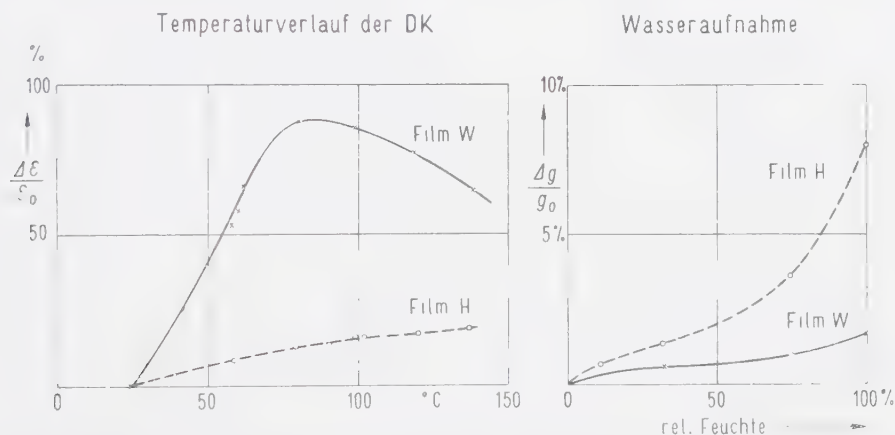


Abb. 5. Temperaturverlauf der DK der polaren Filme der Abb. 2 und 4 im trockenen Zustand (links). Wasseraufnahme der gleichen Filme (rechts)

Wasseraufnahme, der allerdings, wie erwähnt (vgl. Abb. 5)¹⁾, das tiefer gelegene Erweichungsintervall hat. In Abb. 5 ist die Quellungsisotherme der beiden Filme dem Temperaturverlauf ihrer Dielektrizitätskonstante im trockenen Zustand als Kriterium des plastischen Zustandes gegenübergestellt. Man sieht, daß die Rotationshemmung bei Kunststoff W bei tieferen Temperaturen bereits überwunden ist als bei Kunststoff H, obwohl

läßt sich der Wert 80 für die Dielektrizitätskonstante des natürlichen Wassers gegenüber dem Wert 29 von Onsager für monomolekulares Wasser ebenfalls durch Assoziation verstehen, die bei höheren Dichten des Wassers einsetzt und die in den obigen Formeln nicht berücksichtigt war. Daß nach den höheren Konzentrationen hin unterhalb 100% rel. Feuchte (vgl. Abb. 2 und 5) ein besonders starker Anstieg der Dielektrizitätskonstante bei beiden polaren Filmen einsetzt, dürfte zwar durchaus im Einklang mit einer solchen

¹⁾ Film W: ausgehärteter Öl-Bakelit-Lack, Film H: Zellulosetriacetatfolie.

Auffassung stehen. Dies ist aber ohne weiteres auch allein auf Grund der erwähnten „Weichmacherwirkung“, d. h., einer wachsenden Verminderung des Behinderungspotentials zu verstehen, weil jede Quellungsisotherme in der Nähe von 100% rel. Feuchte nach oben umbiegt.

Ob Assoziation sich in der DK-Erhöhung mit zunehmender Wasseraufnahme bemerkbar macht, kann jedoch durch entsprechende Messungen an nichtpolaren Kunststoffen entschieden werden, da bei nichtpolaren Kunststoffen, selbst falls das Sorptionswasser auch hier als „Weichmacher“ wirkt, eine derartige Wirkung wegen des Fehlens polarer Gruppen nicht in einer zusätzlichen DK-Erhöhung zum Ausdruck kommen kann.

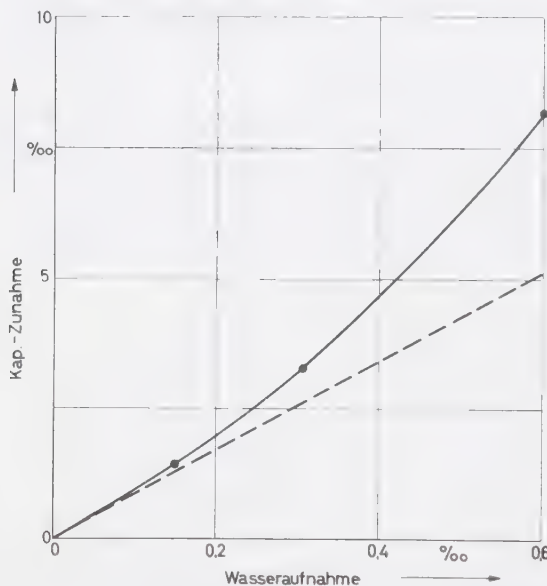


Abb. 6. Erhöhung der Kapazität eines nichtpolaren Films bei Wasseraufnahme

Abb. 6 zeigt einige Meßergebnisse an einer solchen nichtpolaren Kunststoff-Folie¹⁾. Ihre Raumtemperatur-DK liegt bei etwa 2,6. Aus Abb. 3 (Formel [5]) entnimmt man bei diesem DK-Wert einen DK-Feuchtekoefizienten von 8,4. Dies ist der Neigungsfaktor der gestrichelten Geraden der Abb. 6. Man sieht aus Abb. 6, daß die gemessene Kurve bei kleinen Werten der Wasseraufnahme in diese Gerade einmündet (12). Bei größeren Wassergehalten erhebt sich die gemessene Kurve deutlich über die theoretische Gerade hinaus. Der höchste Meßpunkt liegt bei etwa 0,6 ‰ Wasseraufnahme, dem äußerst niedrigen Sättigungswert dieses nichtpolaren

¹⁾ Gereckte Polystyrolfolie.

Kunststoffes bei 100% rel. Luftfeuchte. Der Sättigungswert von 0,6 mg Wasser pro cm³ entspricht einem Verdichtungsverhältnis von etwa nur 30 gegenüber der umgebenden Wasserdampf-atmosphäre bei 23° C. Assoziation sollte man danach bei wesentlich höheren Konzentrationen erwarten. Andererseits besteht bei einem nichtpolaren Kunststoff wohl kaum eine andere Möglichkeit für ein Verständnis einer solchen (offensichtlich nicht durch den Absolutwert der Wasserkonzentration, sondern deren Relativwert und damit den relativen Dampfdruck bestimmten) anomalen DK-Erhöhung als eine Deutung durch bereits einsetzende Assoziation der Wassermolekeln (11). Hierzu ist noch zu bemerken, daß gerade und nur das Sorptionswasser in einem Kunststoff sich insofern in einem eigenartigen thermodynamischen Zustand befindet, als sein relativer Dampfdruck auch bei hohem Verdünnungsgrad 100% werden kann; im Gegensatz zu den Verhältnissen bei flüssigen wäßrigen Lösungen (6).

In der zu Beginn erwähnten Theorie des exponentiellen Leitfähigkeitsanstiegs von Isolierstoffen mit wachsendem Wassergehalt wird also neben der Erhöhung der Molekularbeweglichkeit (d. h. einem Abfall der inneren Viskosität des Kunststoffes durch das Sorptionswasser) der Assoziationszustand des Sorptionswassers zu berücksichtigen sein. Denn auch in Kunststoff-Wasser-Systemen wird die Entstehung von Ionen sowie der elektrische Leitungsmechanismus an das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken und damit von Assoziationsaggregaten gebunden sein (2).

Ähnliche Folgerungen sind zu ziehen bezüglich der Diffusion von Wasser durch Kunststoffe. Neben der genannten Erniedrigung der inneren Viskosität des Kunststoffes kann die Lebensdauer der Assoziationsaggregate in den Gebieten höherer Konzentration den Wert des Diffusionskoeffizienten und dessen Konzentrationsabhängigkeit mitbestimmen. Vorgänge dieser Art stehen im übrigen naturgemäß in engem Zusammenhang mit der Frequenzlage des dielektrischen Relaxationsmaximums des Sorptionswassers im Meter- oder Zentimeterwellen-Gebiet, deren Untersuchung zur Zeit in Angriff genommen wird (8).

Meßanordnung

Die etwa 100 μ dicken Kunststoff-Filme hatten eine Breite und Länge von etwa 10 cm und waren mit aufgedampften Elektroden versehen. Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß im Vakuum aufgedampfte Beläge

i geeigneter Dicke ohne Beeinträchtigung ihrer dielektrischen Leitfähigkeit genügend wasserdurchlässig sind. Die so präparierten Filme wurden einseitig in Luftatmosphären mit verschiedener relativer Feuchtigkeit gesättigt; der Sättigungszustand wurde jeweils abwartet. Die in den Bildern gezeigten Meßwerte stellen diese Endwerte dar. Ebenso wurde die Wasseraufnahme im Sättigungszustand durch Wägungen und mit die Konzentration des Wassers im Kunststoff g/cm^3 bestimmt. Die Kapazität, etwa 2000 pF, wurde bei 800 Hz gemessen. Trotz des starken Isolationsabfalles mit wachsendem Wassergehalt blieben bei dieser Frequenz die Verlustwinkelwerte so klein, daß die Verlustwinkel-Korrektur der Kapazität (Serienanaltung der RC-Brückennormale) erübrigte.

Zusammenfassung

Das thermodynamische Zustandbild von Kunststoff-Wasser-Systemen wurde an Hand einiger typischer Beispiele durch dielektrische Untersuchungen ergänzt. Unter Zugrundelegung der Onsagerschen Theorie des Dielektrikums wurde der Zuwachs der Dielektrizitätskonstanten für nichtpolare und polare Kunststoffe bei Wasseraufnahme berechnet. Bei den Messungen wurden die Kunststoff-Filme aufgedampfte metallische, wasserdurchlässige Belege als Elektroden verwendet. Die Versuchsergebnisse bestätigen die theoretischen Voraussetzungen, insbesondere eine im allgemeinen inhomogene molekulare Verteilung des Wassers im Kunststoff. Bei polaren Stoffen tritt eine zusätzliche Kapazitätserhöhung, offenbar durch Befreiung polarer Gruppen infolge der Wasseraufnahme, in Erscheinung. Ferner deuten die insbesondere an nichtpolaren Kunststoffen erzielten Untersuchungsergebnisse auf Assoziation der adsorbierten Wassermolekeln hin. Die Ergebnisse dienen als Grundlage einer allgemeinen Theorie des exponentiellen Isolationsabfalles von Isolierstoffen mit dem Wassergehalt.

Schrifttum

- 1) Nernst, W., Gött. Nachr. 1893, Nr. 12; Z. Phys. 1, 531 (1894); Z. Elektrochem. 8, 484 (1902). – Thomson, J. J., Phil. Mag. 36, 320 (1893).
- 2) Gierer, A. und K. Wirtz, Ann. Phys. 6, 257 (1949). – Wicke, E., M. Eigen und Th. Ackermann, phys. Chem. N. F. 1, 340 (1954). – Eucken, A., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1946; vgl. auch N. Riehl, Naturwiss. 43, 145 (1956).
- 3) Lichtenecker, K., Physik. Z. 27, 115 (1926). – Ruggemann, D. A. G., Ann. Physik (5) 24, 636 (1935) sowie Physik. Z. 37, 906 (1936).

4) Onsager, L., J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).

5) Kirkwood, J. G., J. chem. Phys. 7, 911 (1939).

6) Veith, H., Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoffsonderheft 318 (Berlin 1940), sowie Kolloid-Z. 98, 52 (1942).

7) Eine solche Verteilung des Wassers über das gesamte Volumen des Hochpolymeren muß unterschieden werden von einer lediglich an der Oberfläche adsorbierten Wasserschicht. Über Untersuchungen der DK solcher oberflächengebundener Wasserschichten, wie an Ton oder Glimmer, vergleiche die Arbeiten von Cowrie, A. und L. S. Palmer, Proc. Phys. Soc. B, 65, 295 (1952); Palmer, L. S., Proc. Phys. Soc. B, 674 (1952); Palmer, L. S., A. Cunliffe und J. M. Hough, Nature 170, 796 (1952). Danach ist die Orientierungsmöglichkeit der Wassermolekeln in derartigen Oberflächenschichten mitunter stärker herabgesetzt und damit die DK des „gebundenen Wassers“ beträchtlich erniedrigt.

8) Vergleiche hierzu auch die Arbeiten von Haggis, G. H., J. B. Hasted und T. J. Buchanan, J. Chem. Phys. 20, 1452 (1952).

9) Zur Theorie der Rotationsbehinderung von polaren Gruppen vgl. den umfassenden Artikel über Dielektrika von Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, Erg. exakt. Nat. 25, 359–475 (1951). Dort auch weitere Literaturangaben.

10) Veith, H., Frequenz 3, Nr. 6, S. 165 und Nr. 7, S. 216 (1949).

11) Daß diese zusätzliche DK-Erhöhung ebenfalls durch Rotationsbefreiung eines etwa vorhandenen schwachen Dipolmomentes [Baker, E. B., R. P. Auty und G. J. Ritenour, J. chem. Phys. 21, 159 (1953)] zustandekommt, ist insofern unwahrscheinlich, als eigene, inzwischen durchgeführte Messungen des Temperaturkoeffizienten im mit Feuchtigkeit gesättigten Zustand (bei konstantem Wassergehalt) ergeben haben, daß dieser stärker negativ wird als im trockenen Zustand. Im Falle einer Befreiung eines schwachen Dipolmomentes dieses Hochpolymeren durch das Sorptionswasser müßte der Temperaturkoeffizient der DK im feuchten Zustand schwächer negativ bzw. positiv werden.

12) Die gute Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit den Beobachtungen bei kleineren Feuchtigkeitsgehalten, welche durchweg für alle bisher untersuchten Hochpolymeren sich ergeben hat, ist zugleich eine Bestätigung des Dampfdruckwertes des Dipolmomentes von Wasser [Groves und Sugden, J. Chem. Soc. 1935, 971], welches dem obigen theoretischen Ergebnis zugrunde liegt [vgl. auch Müller, F. H., Phys. Z. 35, 1009 (1934)].

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutsche Rhodiace A.G. Freiburg i. Br.

Über die elektrostatische Aufladung von hochpolymeren Stoffen*)

Von A. Sippel

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 28. September 1956)

Am längsten bekannt ist der von Coehn postulierte Zusammenhang zwischen elektrostatischer Aufladung und Dielektrizitäts-

konstante. Die Coehnsche Regel besagt, daß, je höher die Dielektrizitätskonstante eines Stoffes ist, um so weniger Arbeit aufgewendet werden muß, um aus der elektrischen Doppelschicht Ladung negativen Vorzeichens wegzunehmen. Sie besagt also, daß die Neigung zu positiver Aufladung mit

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachauschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physikergesellschaft München am 7. September 1956.

wachsender Dielektrizitätskonstante zunimmt. Diese Regel ist in vielen Fällen brauchbar gewesen, aber sie ist jedenfalls auf Chemiefasern aus synthetischen Materialien heute noch nicht ohne weiteres anwendbar, weil einerseits nur wenige zuverlässige gemessene Dielektrizitätskonstanten vorliegen und andererseits die Bedingungen, unter denen die Messungen durchgeführt wurden, meist nicht oder schlecht vergleichbar sind. Auf jeden Fall ergibt ein Blick auf die Spalte 4, Dielektrizitätskonstante, in Tab. 1 nicht den Eindruck, daß mit wachsender Dielektrizitätskonstante die Neigung zur positiven Aufladung zunimmt.

Ordnet man die Fasern aus natürlichen und synthetischen Rohstoffen in die sog. elektrostatische Reihe ein, d. h. schreibt man die Faserart um so höher in der Reihe an, je stärker ihre Neigung zur positiven Aufladung ist (was man dadurch prüft, daß man das Material gegen das in der Tabelle benachbart stehende Material reibt und zusieht, welcher der beiden Partner sich positiv auflädt), so ergibt sich die Reihenfolge der Tab. 1. Es zeigt sich, daß die Materialien, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung der Wolle und Naturseide ähneln, also die Polyamidfasern, obenan stehen, d. h. sehr zu positiver

Aufladung neigen, während Fasern aus Polyvinylchlorid und Polyacrylnitril ganz unten in der Reihe stehen, d. h. sich vorwiegend oder fast nur negativ aufladen. Eine Zwischengruppe, welche vor allem die Fasern aus Zellulose und Zellulosederivaten umfaßt, hat einen weniger ausgesprochenen Ladungssinn [siehe F. Ecochard, Rayonne, F. branne et Fibres Synthétiques 1954, Nr. (März) 6]. Man ersieht aus der Spalte 2, daß eine gewisse Parallelität zwischen der Neigung zur positiven bzw. negativen Aufladung und dem spezifischen elektrischen Widerstand besteht. Es hat nämlich die eben erwähnte Mittelgruppe, welche insbesondere die Zellulosefasern umfaßt, den niedrigsten elektrischen Widerstand (10^7 – 10^8 Ohm cm), während diejenigen Faserarten, die ausgesprochen zu positiver bzw. zu negativer Aufladung neigen, einen sehr hohen spezifischen elektrischen Widerstand besitzen.

Es besteht auch eine Parallelität zum Feuchtigkeitsgehalt insofern, als die Fasern mit geringem spezifischem elektrischem Widerstand einen hohen Gleichgewichtswassergehalt, diejenigen mit hohem spezifischem elektrischem Widerstand dagegen einen niedrigen Gleichgewichtswassergehalt besitzen. Dieser Zusammenhang ist schon seit längere

Tabelle 1
Gleichgewichtswassergehalt, elektrische und optische Eigenschaften und Lichtbeständigkeit verschiedener Faserarten

1	2	3	4	5	6		7		
Elektrostatische Reihe	Spez. elek- trischer Wider- stand *) (gewichts- bezogen) bei 65% rel. Luft- feuchtig- keit und 20° C	Gleich- gewichts- wasser- gehalt %	Dielektri- zitätskon- stante *) bei 65% rel. Luft- feuchtig- keit 100 000 Hz	Licht- beständig- keit	m_0 -Werte		Lichtschwächung für $\lambda = 3600 \text{ \AA}$		
					UV 2537 $\text{\AA}$	Wärme	Röntgen- strahlen 1,5 $\text{\AA}$	Grund- molarer Absorp- tionskoeff. für Filme in Lösung	% Licht- schwäch- ung für Filme von 10 μ Dicke
Positives Ende									
Polyamid.....	ca. 10^{12}	↑ 3,7– 4,5	2,9	gering	70	80–140	4	0,17	0,37
Wolle	$1,0 \cdot 10^{10}$	7,5– 18,25	4,6	gering					
Naturseide	$7,7 \cdot 10^{10}$	9,0– 11,0	—	gering					
Regenerierte									
Zellulose	$6,5 \cdot 10^7$	11,0– 13,5	↓ 5,3	mäßig	300–600	240–330	120		
Zellulosezweiein- halb-Azetat	$> 10^{11}$	5,4– 6,5	3,3	gut	560	310–560		0,54	0,60
Polyacrylnitril	10^{11}	0,9– 2,0	2,8	sehr gut					
Polyvinylchlorid (nicht nach- chloriert)	—	↓ 0	—	sehr gut ↓	750–2400		180	0,05	0,24
Negatives Ende									

*) Hearle, J. W. S., The Relation between Structure, Dielectric Constant and Electrical Resistance of Fibres [Journal of the Textile Institute (im Druck) bzw. Preprints of Papers der Tagung des Textile Institute in Zürich 13.–17. 9. 1956].

Zeit bekannt; er ist jedoch nicht einsinnig, sondern es ist, wie die Pfeile in den Spalten 2 und 3 zeigen (welche die Richtung angeben, in der die betr. Eigenschaft zunimmt), der Zusammenhang in der Weise zu formulieren, daß, abgesehen von einer Mittelgruppe, die eine weniger ausgeprägte Neigung zu positiver oder negativer Aufladung hat, der Gleichgewichtswassergehalt um so niedriger ist, je mehr die einzelnen Faserarten ausgesprochen zu negativer oder positiver Aufladung neigen. Es besteht also kein einfacher, sondern ein zweifacher Zusammenhang. Die Wolle macht eine scheinbare Ausnahme, die mit Besonderheiten der Bindung des Wassers in der Wolle zusammenhängt.

Der Verfasser hat erstmalig in Text. Praxis 12, 1032 (1953) darauf hingewiesen, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen der elektrostatischen Aufladung einerseits und der Beständigkeit einer Faserart gegenüber dem Sonnenlicht andererseits zu bestehen scheint. Dieser Zusammenhang ist in Spalte 5 dadurch zum Ausdruck gebracht, daß der Pfeil die Richtung anzeigt, in der die Beständigkeit der verschiedenen Faserarten gegen Sonnenlicht zunimmt. Es wurde vom Verfasser in der zitierten Veröffentlichung darauf hingewiesen, daß dieser Zusammenhang insofern plausibel erscheint, als der Zerstörung einer Faser durch Sonnenlicht ja die Absorption von Lichtenergie vorangehen muß, d. h. es muß ein Elektron auf ein höheres Energieniveau angehoben werden. Je größer die Neigung eines Rohstoffes ist, die Energieniveaus von Elektronen zu erhöhen, desto geringer wird ceteris paribus die Aussicht des betr. Stoffes sein, von den Einwirkungen der Sonnenstrahlen verschont zu bleiben; ferner kann man vermuten, daß die Neigung eines Faserrohstoffes, Elektronen durch Lichteinwirkung in angeregte Zustände zu versetzen, mit der Neigung parallel geht, Elektronen überhaupt ganz abzugeben, d. h. positive Ladung anzunehmen. In der Tat findet man, daß diejenigen Faserarten, die sich vorwiegend positiv aufladen, auch am wenigsten lichtbeständig sind. Dieses ergibt sich aus dem Vergleich der Spalte 1 und 5.

Bei der ersten Formulierung war dieser Zusammenhang noch nicht durch hinreichend exakte experimentelle Ergebnisse gesichert, d. h. die Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht war zwar durch Versuche gesichert, bei welchen verschiedene Materialien gleichzeitig dem Sonnenlicht unter möglichst vergleichbaren Bedingungen exponiert wurden; es war aber auch bekannt, daß die Geschwindig-

keit, mit der der Abbau eines Stoffes im Sonnenlicht erfolgt, durch Verunreinigung der Rohstoffe bzw. durch die zufällige Anwesenheit von Katalysatoren, wie Metallsuren, Pigmentteilchen und dergl., stark beeinflusst sein kann, so daß es noch nicht sehr sicher war, ob die Lichtbeständigkeiten als eigentliche Materialeigenschaften anzusehen waren.

Inzwischen wurde eine Reihe von Untersuchungen abgeschlossen, die den ursprünglich angenommenen Zusammenhang weitgehend bestätigen.

Was die Lichtabsorption betrifft, so läßt sich zwischen ihr und der Neigung zur elektrostatischen Aufladung bis heute noch kein eindeutiger Zusammenhang beweisen. Man ersieht aus der Spalte 7, daß die Lichtabsorption, soweit bis jetzt Messungen vorliegen, sich innerhalb der Spalte nicht einsinnig ändert, d. h. es haben zwar die hochlichtbeständigen Polyvinylchloridfasern einen sehr niedrigen Absorptionskoeffizienten. Es fällt aber z. B. das Zelluloseazeinhalb-Azetat aus dieser Reihe heraus. Allerdings ist zu bemerken, daß Messungen der Absorption bei makromolekularen Stoffen heute noch sehr schwierig und unsicher sind, da die Lichtstreuung bei derartigen Materialien häufig eine viel größere Rolle als die echte Absorption spielt (siehe E. Treiber, Kolloid-Z. 130, 39 (1953) und Melland Textilber. 33, 1021 (1952)).

Dagegen haben wir inzwischen auf folgende Weise Meßwerte für die Lichtbeständigkeit der Faser gewonnen, von denen angenommen werden darf, daß sie von dem Einfluß von Katalysatoren und Verunreinigungen verhältnismäßig frei sind.

Es ist nämlich anzunehmen, daß der Einfluß von Katalysatoren, die z. B. den Lichtabbau begünstigen, wie Spuren von Eisensalzen, sowohl zu einer besonders raschen Minderung der Reißfestigkeit der Faser wie auch zu einer besonders raschen Abnahme des Durchschnittspolymerisationsgrades führt.

Bestimmt man unter Benutzung kurzwelliger Ultraviolett (dessen Lichtquant zur Lösung einer Hauptvalenzbildung ausreicht) die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Vorgänge, sowohl der Reißfestigkeitsabnahme (die Reißfestigkeit ändert sich exponentiell mit der Bestrahlungsdauer) wie auch der Polymerisationsgradabnahme, und dividiert die beiden Konstanten durcheinander, so darf man wohl annehmen, daß beschleunigende Einflüsse sich auf beide Konstanten ausgewirkt haben werden und daß durch die

Division der Einfluß der Beschleunigung aufgehoben worden ist, daß also der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten eine Art Materialkonstante darstellt.

An anderer Stelle [Kolloid-Z. 127, 79–82 (1952)] konnte vom Verfasser gezeigt werden, daß diesem Quotienten, den der Verfasser als m_0 -Wert bezeichnet, eine besondere Bedeutung zukommt. Er gibt nämlich an, auf wieviele Bindungen zwischen den Grundmolekülen des Makromoleküls eine licht- bzw. zugempfindliche Bindung trifft. Eine speziellere Auslegung besagt, daß $\frac{1}{m_0}$ dem Kristallitbrückenanteil proportional ist, also die Fasertextur charakterisiert. Die experimentell bestimmten m_0 -Werte finden sich in Spalte 6 links. Man sieht, daß diese Werte einigermaßen einsinnig von oben nach unten hin zunehmen, d. h., daß sie um so höher liegen, je größer die Lichtbeständigkeit einer Faserart ist. Auf diese Weise sind also die Lichtbeständigkeiten gegenüber der Sonne, die allein auf dem Vergleich der Reißfestigkeitsabnahmen beruht hatten, sozusagen experimentell und theoretisch besser unterbaut. Bei Polyvinylchloridfaser kommt also auf etwa 2000 Grundmoleküle eine lichtempfindliche Bindung, bei Polyamidfasern dagegen schon auf 70 Grundmoleküle eine solche. Das Verhältnis dieser Zahlen entspricht auch etwa dem Verhältnis der Lichtempfindlichkeit gegenüber Sonnenlicht, wenn diese lediglich nach der Haltbarkeitsdauer beurteilt wird.

Es war nun sehr interessant, daß ähnliche m_0 -Werte nicht nur durch Lichtabbau unter Verwendung sehr kurzwelligem ultravioletten Lichtes, sondern auch durch Wärmeabbau erhalten wurden. Die entsprechenden Werte befinden sich in der zweiten Nebenspalte der Spalte 6. Sie sind ganz ähnlich den Werten, die man bei Belichtung mit kurzwelligem UV erhalten hat; auch sie bewegen sich nach höheren Zahlen hin, je weiter man in der Tabelle von oben nach unten fortschreitet, d. h. je größer die Neigung des betr. Faserrohstoffs ist, sich negativ aufzuladen.

Ähnliche, wenn auch im ganzen etwas niedrigere m_0 -Werte ergaben sich bei der Behandlung mit Röntgenstrahlen der Wellenlänge 1,5 Å. Wie zu erwarten, ist diesen sehr energiereichen Wellenlängen gegenüber die Empfindlichkeit der Fasern etwas höher; d. h. die Häufigkeit der empfindlichen Bindungen zwischen den Grundmolekülen ist etwas größer als bei der Verwendung von UV-Licht, was in niedrigeren m_0 -Werten zum Ausdruck

kommt. Die Reihenfolge der m_0 -Werte verschiedener Faserarten ist aber die gleiche, d. h. der höhere Wert wird bei der lichtbeständigeren Faser gefunden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Energiequant der verwendeten Röntgenstrahlung um mehrere Größenordnungen größer ist als dasjenige der benutzten UV-Strahlung, ist die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der m_0 -Werte recht befriedigend.

Es liegt somit heute ein experimentell gesichertes Material zur Bekräftigung der Behauptung vor, daß zwischen der Licht- und Wärmebeständigkeit eines Materials und seiner Neigung zur elektrostatischen Aufladung ein Zusammenhang besteht.

Wenn man sich überlegt, woher es kommt, daß zwischen dem spez. elektrischen Widerstand und der Neigung zur elektrostatischen Aufladung kein einfacher, sondern ein zweifacher Zusammenhang besteht, so kann man etwa folgendes vermuten:

Sowohl ganz oben in der elektrostatischen Reihe wie ganz unten stehen diejenigen Faserrohstoffe, bei denen die Makromoleküle über die ganze Länge der Kette hinweg verhältnismäßig gleichmäßig gebaut sind. Es bestehen nämlich sowohl die technischen Polyamide wie auch das technische Polyvinylchlorid oder Polyacrylnitril einheitlich aus dem gleichen Grundmolekül. Daher ist anzunehmen, daß diese Makromoleküle im festen Zustand verhältnismäßig eng aneinander gepackt vorliegen (wobei über den Kristallinitätsgrad in diesem Zusammenhang noch gar nichts ausgesagt werden soll). Dagegen handelt es sich bei den Faserrohstoffen, die in der Mitte der Tabelle stehen, also bei Wolle, Naturseide und regenerierter Zellulose bzw. Zellulosederivaten, um solche Stoffe, die entweder aus verschiedenen Grundmolekülen aufgebaut sind, bei denen also das Makromolekül an verschiedenen Stellen eine verschiedene Zusammensetzung hat, oder bei denen das Grundmolekül verhältnismäßig sperrig gebaut ist, wie bei der Zellulose bzw. dem Zelluloseazetat, bei dem das senkrecht zur Achse des gestreckten Makromoleküls verhältnismäßig breit gebaute Molekül durch die Substitutionen mittels Acetylgruppen sogar noch breiter geworden ist.

In diesen Fällen darf man wohl annehmen, daß die Packung der Makromoleküle im festen Stoff eine weniger enge ist, so daß Wassermoleküle Gelegenheit haben, einzudringen bzw. sich im Faserinnern festzusetzen, was in dem verhältnismäßig hohen Gleichgewichtswassergehalt zum Ausdruck

kommt. Die Anwesenheit von Wasser im Gitter der festen Stoffe bedeutet aber, daß den elektrischen Ladungsträgern Gelegenheit zum Abwandern gegeben wird, d. h., daß keine sehr hohen Ladungen zustande kommen.

Man sieht also, daß man zu einem einfachen und einheitlichen Bild gelangen kann, welches sowohl das elektrostatische Verhalten, den elektrischen Widerstand und die Feuchtigkeitsverhältnisse, wie auch die Licht- und Wärmebeständigkeit der Kunststoffe umfaßt.

Darüber hinaus wird durch die Antibiasie der Größe m_0 mit der Neigung zur positiven elektrostatischen Aufladung die Annahme nahegelegt, daß die durch m_0 gekennzeichneten Kristallitbrücken, soweit sie sich an der

Oberfläche der synthetischen Fasern befinden, diejenigen Stellen sind, welche beim Reiben ein Elektron abgeben; es würden also – wenigstens an der Oberfläche der synthetischen Faser – diejenigen Stellen, welche gegen mechanischen Zug, gegen kurzwelliges Ultraviolett und gegen Röntgenstrahlung vorzugsweise empfindlich sind, auch bevorzugt zur Abgabe von Elektronen bei mechanischer Berührung bzw. bei Reibung neigen.

Zusammenfassung

Zwischen der Neigung von Textilfaserrohstoffen zur elektrostatischen Aufladung und ihrer Lichtbeständigkeit wird ein enger Zusammenhang aufgezeigt und verständlich gemacht. Die Lichtbeständigkeit wird dabei durch den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Festigkeits- und der Polymerisationsgradabnahme charakterisiert, die bei UV-Belichtung bzw. Wärmeeinwirkung bzw. Röntgenbestrahlung eintritt.

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Entfaltung parakristalliner Gitter *)

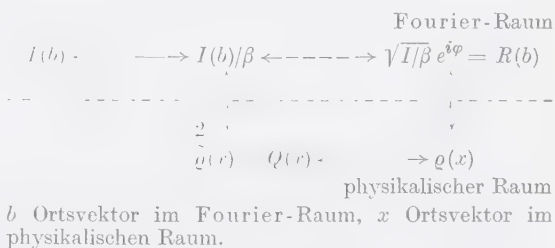
Von R. Hosemann und G. Schoknecht

Mit 7 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 18. Oktober 1956)

Bei der Untersuchung vieler hochmolekularer Stoffe mit Röntgenstrahlen zeigt sich, daß die erhaltenen Beugungsdiagramme charakteristische Züge sowohl von Kristallreflexionen als auch von Flüssigkeitsinterferenzen aufweisen. Zur Deutung derartiger Diagramme ist aber weder die Kristalltheorie nach v. Laue-Bragg [v. Laue (1926)] noch die Flüssigkeitstheorie nach Zernicke-Prins (1927) oder Debye-Menke (1931) geeignet. Eine Brücke zwischen beiden Theorien stellt die Theorie des Parakristalls [Hosemann (1950a) (1950b)] dar.

Ausgangspunkt der Theorie des Parakristalls ist die Annahme von Gitterzellen, die in charakteristischer Weise verwackelt sind (vgl. Abb. 1), und das Ziel ist, aus den Beugungsbildern statistische Aussagen über den Gitteraufbau zu machen. Allgemein ist der Zusammenhang zwischen einer Elektronenverteilung $\varrho(x)$ im physikalischen Raum und der von dieser erzeugten Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung $I(b)$ im Fourierraum durch folgendes Schema beschrieben:



Befreit man die gemessene Intensitätsverteilung von Thomson-, Polarisations- und anderen Intensitätsfaktoren β , so läßt sich daraus einerseits durch Wurzelziehen die Streuamplitude $R(b)$ bestimmen, wenn es gelingt, das „Phasenproblem“ zu lösen, was oft nur nach „trial and error“ möglich ist. Durch Bildung der Fourier-Inverstransformierten läßt sich dann die Elektronendichte $\varrho(x)$ bestimmen. Führt man andererseits direkt mit $I(b)/\beta$ die Fourier-Inverstransformation durch, so gelangt man zu der sog. Q -Funktion, die das Faltungsquadrat der Elektronendichteverteilung $\varrho(x)$ ist. Da es möglich ist, bereits aus der Q -Funktion viele wesentliche statistische Strukturparameter abzulesen [vgl. dazu Hosemann-Schoknecht-Kast (1956)], so ist damit in weitem Rahmen eine eindeutige Strukturanalyse durchführbar, denn die Ausführung der Fourier-

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachauschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

Transformation ist an keine Zusatzhypothese gebunden.

Für die Prüfung der Interferenztheorie hat es sich als sehr zweckmäßig herausgestellt, zweidimensionale Modellstrukturen als Analogon zum Röntgenstreuversuch lichtoptisch

In Abb. 3 ist ein Ausschnitt aus einem parakristallinen Gitterwerk gezeichnet, wobei in jeder Gitterzelle einfachheitshalber nur ein punktförmiges Atom angenommen wird. Wesentlich für das Verständnis des Aufbaus eines derartigen Gitterwerkes ist, daß darin

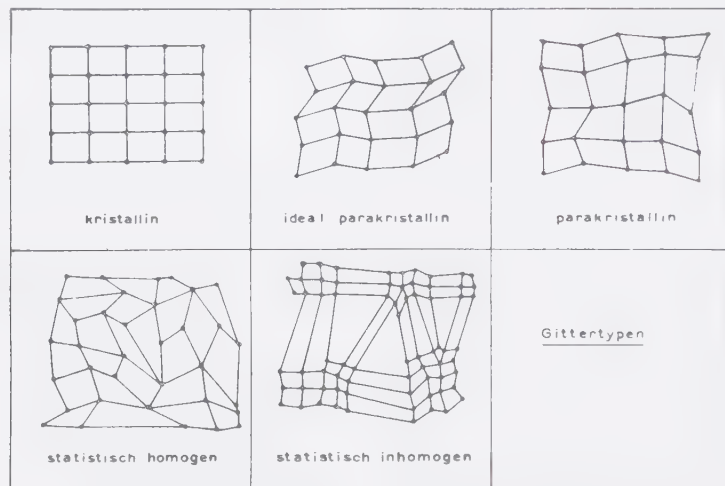


Abb. 1. Die verschiedenen Gittertypen. Für die Gitter der ersten Zeile gilt die Theorie des Parakristalls, die ja diejenige des idealen Parakristalls und Kristalls als entartete Sonderfälle enthält. Im Gegensatz dazu sind die Gitterpunkte in den Gittern der zweiten Zeile nicht eindeutig nach Zeilen und Spalten numerierbar und deshalb durch die Theorie des Parakristalls nicht mehr erfaßt

zu untersuchen. Dazu bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Übergang $\varrho(x) \rightarrow I(b)$ durch Herstellung der Beugungsbilder der Modellstrukturen (der Faktor β ist bei lichtoptischen Beugungsversuchen praktisch von konstantem Wert).
2. Übergang $\varrho(x) \rightarrow Q(x)$ durch lichtoptische Herstellung der Faltungsquadrate.

Das Prinzip einer lichtoptischen Einrichtung zur Herstellung der Faltungsquadrate ist in Abb. 2 dargestellt.

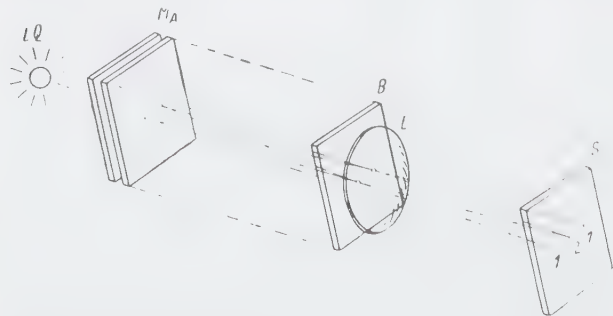


Abb. 2. Schematische Darstellung der Apparatur zur lichtoptischen Durchführung von Faltungen. LQ Lichtquelle zur Ausleuchtung der Mattscheibe M. A und B die beiden Schablonen, die die Modelle der zu faltenden Strukturen darstellen. Unmittelbar vor B die Linse L, in deren Brennebene S das Faltungsprodukt ($A \neq B$) oder das Faltungsquadrat ($A = B$) entsteht

keine Fernwirkungen vorhanden sind, d. h. jeder Gitterpunkt stellt seine Lage nur in bezug auf die ihm benachbarten Gitterpunkte ein (flüssigkeitsstatistische Gitterstörungen). Als Ordnungsprinzip für ein parakristallines Gitter gilt aber stets, daß jeder Gitterpunkt die gleiche Anzahl ihm koordinierter Nachbargitterpunkte hat. Die parakristalline Theorie interessiert sich für die Häufigkeitsverteilungen der die Gitterpunkte verbindenden Gittervektoren, denn diese Verteilungen stellen wesentliche Strukturparameter dar.

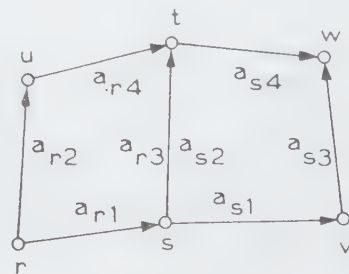


Abb. 3. Ausschnitt aus einem zweidimensionalen parakristallinen Gitter. ooo Gitterpunkte

Da alle Gitterzellen geschlossene Vierecke sein müssen, ist (vgl. Abb. 3)

$$a_{r1} + a_{r3} = a_{r2} + a_{r4} \text{ für alle } r \text{ (Viereckbeziehung)} \quad [1]$$

und da die Zellen ein Gitter aufbauen sollen

$$a_{r3} = a_{s2} \quad \text{für alle } r \text{ (Netzwerkbeziehung)}. \quad [2]$$

zählt man in dem gesamten Gitterwerk alle Gittervektoren x_{ik} aus, so ergeben sich deren Häufigkeitsverteilungen $H_{ik}(x)$. Nach Abb. 3 ist also z. B.

$$f_{10}(x) \text{ Häufigkeitsverteilung von } a_{r1} = x \text{ oder } a_{r1} = -x$$

und

$$f_{01}(x) \text{ Häufigkeitsverteilung von } a_{r3} = x \text{ oder } a_{r2} = x.$$

Zwischen den Schwankungen der eine Gitterzelle umspannenden Vektoren a_{r1} , a_{r2} , a_{r3} , a_{r4} bestehen wegen [1] notwendigerweise Korrelationen. Haben alle Gitterzellen die Gestalt von Parallelogrammen, so sind diese zwischen gegenüberliegenden Gittervektoren sehr groß, nämlich

$$a_{r1} = a_{r4} \quad \text{und} \quad a_{r2} = a_{r3}$$

aber sie verschwinden zwischen benachbarten Vektoren a_{r1} und a_{r2} oder a_{r3} und a_{r4} . Im parakristallinen Gitter verschwinden dagegen die Korrelationen zwischen benachbarten Vektoren nicht. Es sind daher Zweifel an der Gültigkeit der Theorie geäußert worden [Porod 1952)]. Hosemann-Bonart-Schoknecht (1956) haben in Erweiterung der Theorie gezeigt, daß den Korrelationen Rechnung getragen werden kann. In der bisherigen Form war diese in der Theorie nur für den idealen Parakristall gültig.

Durch Bildung des Faltungsquadrates des (zunächst unendlich ausgedehnten) parakristallinen Punktgitters ergibt sich die Gesamtstatistik $z^1(x)$:

$$z^1(x) = \sum_{ik} H_{ik}(x). \quad [3]$$

Diese weist bei $x = 0$ eine „Punktfunktion“ auf und an den Orten der Mittelwerte der Gittervektoren liegende sog. „humps“, die die Häufigkeitsverteilungen $H_{ik}(x)$ der Gittervektoren x_{ik} darstellen.

Die Analyse des Aufbaus der Gesamtstatistik zeigt, daß diese sich vollständig aus den H_{00} benachbarten Statistiken (den sog. Grundstatistiken“) berechnen läßt. Während die Theorie des idealen Parakristalls aussagte, daß für die Häufigkeitsverteilung H_{ik} eines Gittervektors gilt:

$$H_{ik} = \underbrace{H_{00} \widehat{H_{10}} \widehat{H_{10}} \dots \widehat{H_{10}}}_{(i\text{-mal})} \underbrace{\widehat{H_{01}} \widehat{H_{01}} \dots \widehat{H_{01}}}_{(k\text{-mal})} H_{00}, \quad \begin{matrix} i \geq 0 \\ k < 0 \end{matrix} \quad [4]$$

zeigt sich, daß beim Vorhandensein von Korrelationen einschränkende Bedingungen auftreten. An einem Beispiel seien die Ergebnisse erläutert.



Abb. 4. Parakristallines Modellgitter mit Strichstatistiken zur Untersuchung der Gesamtstatistik z^1

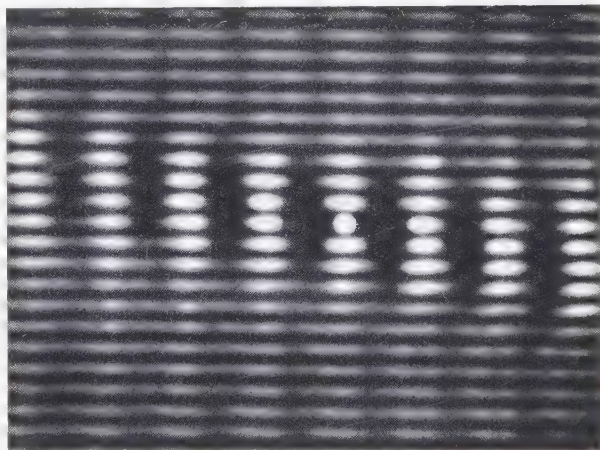


Abb. 5. Lichtoptisch hergestelltes Faltungsquadrat des Modells Abb. 4. Die einzelnen „humps“ werden im wesentlichen durch die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Gittervektoren bestimmt. Bei $x = 0$ liegt stets ein Symmetriezentrum

In Abb. 4 ist eine Modellstruktur dargestellt, in Abb. 5 das zugehörige lichtoptisch hergestellte Faltungsquadrat, d. h. die Q -Funktion. Das Modell ist so konstruiert, daß die Schwankungen der Gitterpunkte nur in einer Richtung erfolgen, die H_{ik} also Strichstatistiken sind. Dadurch vereinfacht sich die Auswertung wesentlich, ohne daß die Allgemeingültigkeit verloren geht. Zur quantitativen Prüfung von (4) wurden verschiedene Statistiken ausgezählt und mit den durch numerische Faltung aus Grundstatistiken gewonnenen Faltungsprodukten verglichen. Das Ergebnis ist in Abb. 6 aufgezeichnet, und

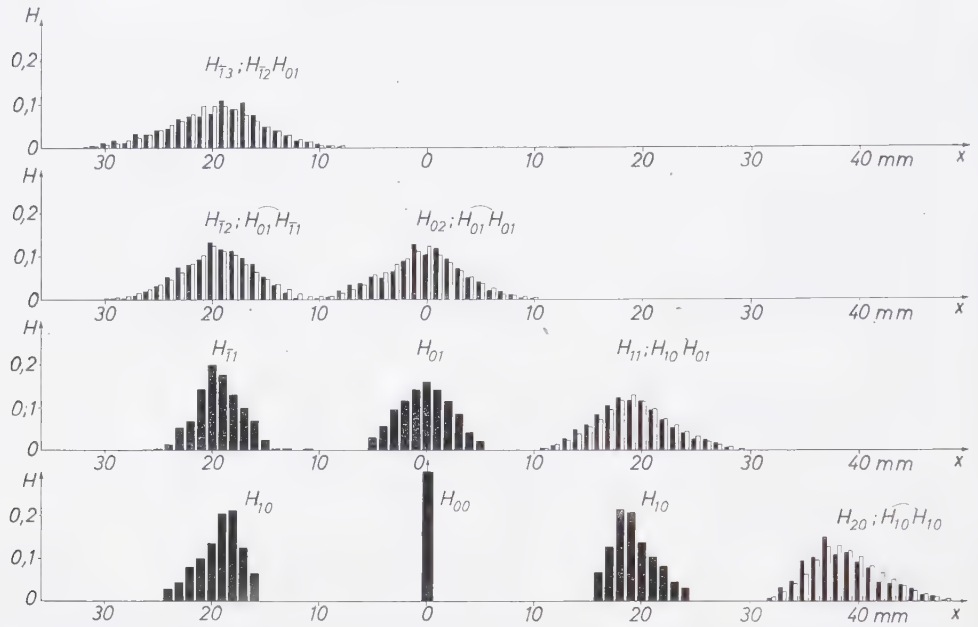


Abb. 6. Vergleich einiger durch Auszählen aus dem Modell Abb. 4 gewonnener Strichstatistiken (schwarz ausgezeichnet) mit den durch numerische Faltung aus Grundstatistiken gewonnenen Faltungsprodukten (umrandet-gezeichnet)

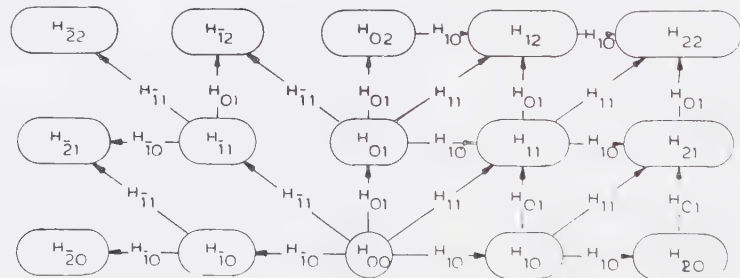


Abb. 7. Zur Erklärung des Aufbaus der Gesamtstatistik des untersuchten Modellgitters. Die Bezeichnungen bedeuten: Die Statistik H_{21} ist z. B. durch Faltung von H_{10} mit H_{11} zu erhalten usw. Der rechte obere Quadrant ist demnach durch H_{10} und H_{01} allein zu entfalten. Dagegen sind zur Entfaltung des linken oberen Quadranten infolge des Auftretens von Korrelationen die drei Koordinatenstatistiken $H_{10} = H_{10}(-x)$, H_{11} und H_{01} erforderlich

die Tab. 1 gibt für H_{13} die Zahlenwerte mit ihren mittleren statistischen Fehlern an.

Die experimentelle Untersuchung an dem Modell ergibt den Aufbau der Gesamtstatistik, der in Abb. 7 schematisch dargestellt ist. Infolge von Korrelationen ergibt sich z. B. bei [4] die Bedingung

$$H_{11} \neq H_{10}H_{01}$$

dagegen gilt in diesem Beispiel

$$H_{11} = H_{10}H_{01}$$

Die ausführliche Gleichung für die Gesamtstatistik z^1 für den Fall, daß [4] nicht volle Gültigkeit hat, ist bei Hosemann-Bonart-

Schoknecht (1956) angegeben und auch der Gitterfaktor $Z^{1/r}$ (Fourier-Transformierte von z^1 , Symbol $\mathfrak{F}(z^1)$)

$$Z^{1/r} = \mathfrak{F}(z^1) = \frac{1}{v_r} P(b \rightarrow o) + \prod_{k=1}^2 \operatorname{Re} \frac{1 + F_k}{1 - F_k} + \delta w(b) \quad [5]$$

wobei

$$F_k(b) = \mathfrak{F}(H_k) \text{ und } H_1 = H_{10}, H_2 = H_{01}$$

die Fouriertransformierte von H_k ist. Der Zusatzsummand $\delta w(b)$ verschwindet beim Übergang zum idealen Parakristall. Dagegen hat er auch beim allgemeinen Parakristall seinen wesentlichen Einfluß nur im Gebiet der stark gestörten Reflexe. Die Theorie des idealen

Tabelle 1
Vergleich der ausgezählten Statistik H_{13} mit dem
Faltungsprodukt $\widehat{H_{02}H_{11}}$ (normiert)

x	numerisch $\widehat{H_{02}H_{11}}$	H_{13} ausgezählt
32	0,001 + 0,001	
31	0,003 0,002	0,003 ± 0,002
30	0,005 0,002	0,008 0,003
29	0,012 0,003	0,016 0,004
28	0,013 0,004	0,012 0,004
27	0,024 0,005	0,030 0,006
26	0,031 0,006	0,032 0,006
25	0,043 0,006	0,040 0,006
24	0,061 0,008	0,043 0,007
23	0,064 0,008	0,065 0,008
22	0,077 0,009	0,071 0,009
21	0,087 0,009	0,072 0,009
20	0,093 0,010	0,076 0,009
19	0,094 0,010	0,109 0,010
18	0,089 0,009	0,089 0,010
17	0,078 0,009	0,105 0,010
16	0,065 0,008	0,075 0,009
15	0,052 0,007	0,049 0,007
14	0,039 0,006	0,038 0,006
13	0,028 0,006	0,029 0,006
12	0,019 0,004	0,015 0,004
11	0,012 0,004	0,013 0,004
10	0,007 0,003	0,004 0,002
9	0,004 0,002	0,003 0,002
8	0,002 0,001	0,002 0,001

Parakristalls ist daher als Näherung auch für den allgemeinen Fall gültig.

Zusammenfassung

Viele Hochpolymere sowie die sogenannten „amorphen Stoffe“ lassen sich qualitativ als Haufwerke aus Parakristallen erklären. Das Gitter eines Parakristalls läßt sich aus wenigen Grundstatistiken entfalten, die die Abstandsstatistiken benachbarter Gitterbausteine darstellen, also eine hohe physikalische Bedeutung haben. An einem zweidimensionalen parakristallinen Modellgitter werden die Aussagen der Theorie des Parakristalls qualitativ geprüft und bestätigt.

Schrifttum

Debye, P. und H. Menke, Erg. techn. Röntgenkde. **2**, 1 (1931).
Hosemann, R., Z. Phys. **128**, 1 (1950a); **128**, 465 (1950b).
Hosemann, R., R. Bonart und G. Schoknecht, Z. Phys. **146**, 350 (1956).
Hosemann, R., G. Schoknecht und W. Kast, Forsch.-Ber. Nr. 173 des Wirtsch.- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Westdeutscher Verlag (Köln und Opladen 1956).
Laue, M. v., Z. Krist. **64**, 115 (1926).
Porod, G., Kolloid-Z. **125**, 51 (1952).
Zernicke, F. und J. A. Prins, Z. Phys. **41**, 184 (1927).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Modellversuche zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Kleinwinkelstreuung*)

Von R. Hosemann und D. Joerchel

Mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 18. Oktober 1956)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung, wie sie insbesondere bei der Durchstrahlung hochpolymerer und kolloider Präparate beobachtet wird, rührt bekanntlich von Inhomogenitäten des Systems in kolloiden Dimensionen her. Rein phänomenologisch kann man dabei zwischen einem monoton abfallenden Intensitätsverlauf (sog. kontinuierliche Kleinwinkelstreuung) und Streukurven unterscheiden, die ein oder seltener mehrere diffuse Nebenmaxima aufweisen (sog. diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung). Während zahlreiche Untersuchungen ergaben, daß die kontinuierliche Streuung verdünnter Systeme als eine reine „Partikelstreuung“, d. h. die interferenzfreie Superposition der Beugungsbilder aller einzelnen kolloiden Bereiche „Partikel“), aufgefaßt und entsprechend

ausgewertet werden kann, gehen die Ansichten darüber auseinander, inwieweit interpartikuläre Interferenzen (sog. Flüssigkeitskomponente) bei dichter gepackten Systemen eine Rolle spielen oder nicht, insbesondere wie weit sich diskontinuierliche Streukurven auswerten lassen.

Quantitative Aussagen über den Zusammenhang zwischen Strukturparametern des Systems und Form des Streuverlaufs lieferte erstmalig die Hosemannsche Interferenztheorie der polydispersen Haufwerke (1), der als Strukturmodell ein System regellos angeordneter globulärer Bausteine zugrunde liegt, deren Radien gemäß einer maxwellartigen Verteilung schwanken.

Diese Theorie wurde nun durch konsequente Berücksichtigung der Flüssigkeitskomponente erweitert und auf den zweidimensionalen Fall umgerechnet, damit ihre Aussagen an Hand zweidimensionaler Modellstrukturen und ihrer lichtoptisch hergestell-

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physikerung München am 7. September 1956.

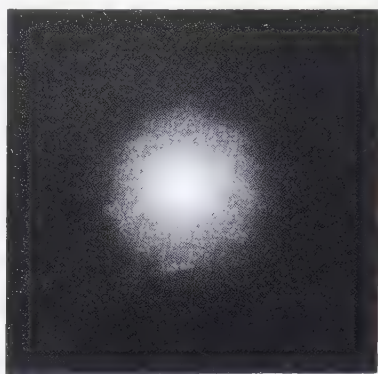


Abb. 1. Polydispersität der Kreisscheiben: $g = 0,75$, Packungsdichte $\varepsilon^2 = 0,5$. Monotoner Intensitätsabfall („Festkörper vom Gastyp“)

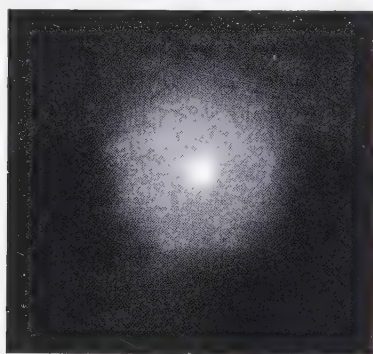
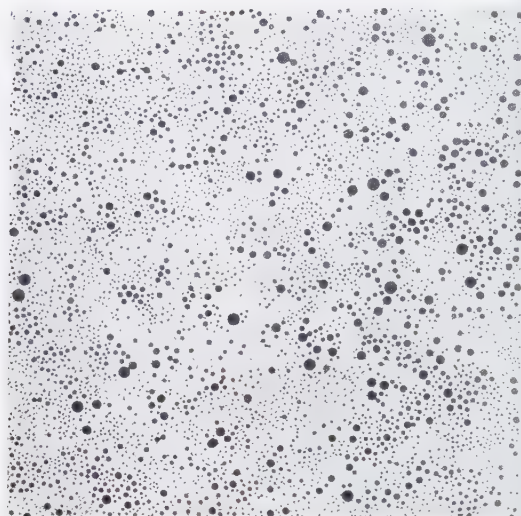


Abb. 2. Polydispersität der Kreisscheiben: $g = 0,42$, Packungsdichte $\varepsilon^2 = 0,3$. Grenzfall einer etwa horizontalen Wendetangente der Intensitätskurve ($\varepsilon^2 + 0,1 \approx g$)

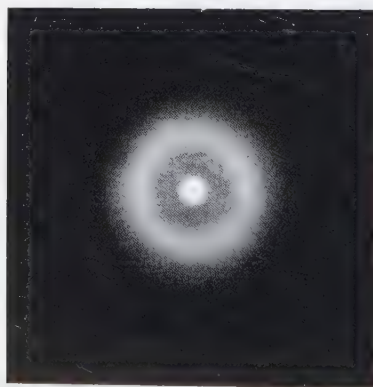
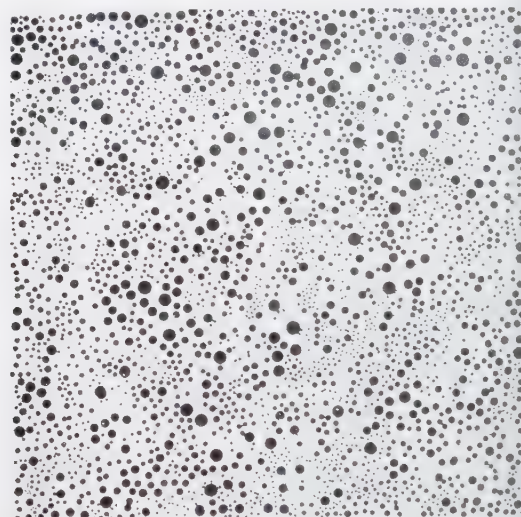
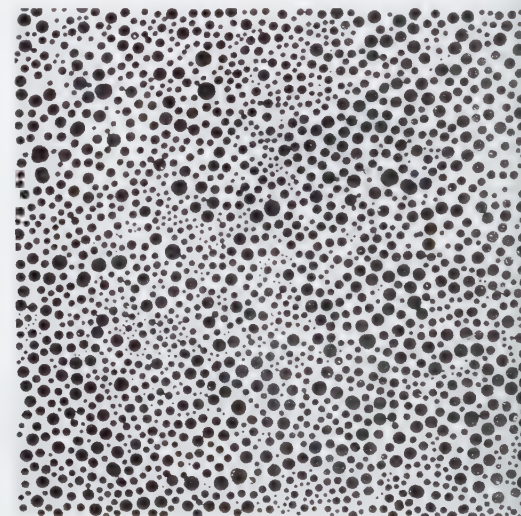


Abb. 3. Polydispersität der Kreisscheiben: $g = 0,3$, Packungsdichte $\varepsilon^2 = 0,5$. Ausgeprägter Flüssigkeitsring im Beugungsbild (Festkörper vom „Flüssigkeitstyp“)



Zweidimensionale Modellstrukturen „polydisperser Haufwerke“ (rechts) und ihre lichtoptisch hergestellten Beugungsbilder (links). Um rotationssymmetrische Beugungsbilder zu gewinnen, wurden die Modelle während der Aufnahme um die optische Achse gedreht

en Beugungsbilder geprüft werden konnten. Die abgeleiteten Streuformeln vermögen in guter Näherung den Übergang zwischen einem völlig den Gasinterferenzen [Debye (2)] entsprechenden Streuphänomen und typischen Kurven zu beschreiben, wie sie Flüssigkeiten [Zernicke-Prins (3), Debye-Mencke (4)] erzeugen.

Die Modelle wurden zunächst in weißes Papier gestanzt und dann photographisch in mehreren Stufen auf eine Größe von etwa 15×15 mm verkleinert. Dabei wurde der sehr harte und feinkörnige Peruline-Film der Fa. Perutz verwendet. Um rotationssymmetrische und geisterfreie Fraunhofersche Beugungsbilder zu erhalten, wurden die Modelle im parallelen Strahlengang zwischen zwei gut korrigierten Linsen während der Aufnahme gedreht und hinreichend große Kollimatorlöcher benutzt. Die dadurch entstehenden „Verschmierungen“ im Beugungsbild lassen sich mit Hilfe von Faltungsoperationen (5) rechnerisch erfassen. In Übereinstimmung mit der Theorie zeigte sich, daß je nachdem

$$\varepsilon^2 = g - 0,1$$

$\varepsilon^2 =$ Packungsdichte, $g =$ Polydispersität, d. h. die Wurzel aus dem relativen massengemittelten Schwankungsquadrat der Bauteinradien), die durch Photometrierung gewonnenen Intensitätskurven einen Flüssigkeitsring, gerade eine horizontale Wendetangente oder kein Nebenmaximum aufweisen.

Im Dreidimensionalen gilt die gleiche Beziehung ohne den Summanden 0,1, womit das bereits von Hosemann (1) angegebene Kriterium bestätigt wird, daß der Einfluß der Flüssigkeitskomponente auf das von ihm angegebene Auswertverfahren („Ästeverfahren“) nach reiner Partikelstreuung immer dann bedeutungslos ist, wenn $\varepsilon^3 < g$.

Je ein Beispiel dieser drei Fälle ist auf den Abb. 1–3 angegeben; Abb. 4 zeigt die dazugehörigen aus den Schwärzungskurven errechneten Intensitäten im $\log I-u$ -Diagramm ($u =$ Streuwinkel). Nach der Bezeichnungweise von D. P. Riley (6) ist auf Grund der Streukurvenform die Struktur 1 ein „Festkörper vom Gastyp“, Struktur 3 einer „vom Flüssigkeitstyp“.

Zwei aus den theoretischen Streuformeln entwickelte Auswertverfahren sollen kurz skizziert und die danach für die drei angegebenen Beispiele erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden.

Die im folgenden aufgeführten Formeln

gelten für den praktisch wichtigeren dreidimensionalen Fall:

a) Man zeichne die Intensitätskurve im $\log I-u$ -Diagramm. Aus der Steigung γ der Wendetangente und dem Abszissenwert u_w

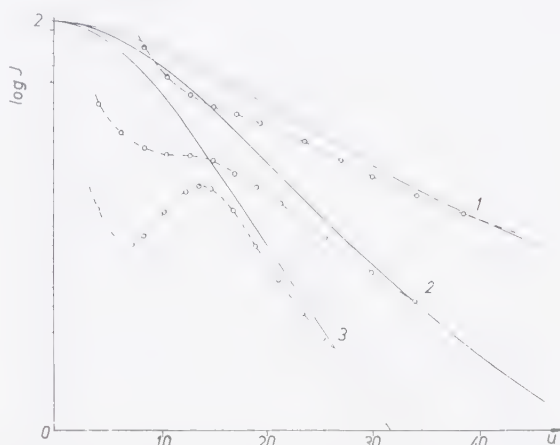


Abb. 4. —o— die aus den Photometerkurven errechneten Intensitätskurven der Beugungsbilder 1–3
— die dazugehörigen theoretisch berechneten Komponenten der reinen Partikelstreuung

$$\left(u = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \text{Streuwinkel} \right)$$

des Wendepunktes erhält man die Polydispersität g der globulär vorausgesetzten Partikel und ihren massengemittelten Radius x nach folgenden Formeln (vgl. Abb. 5):

$$g = 0,33 \frac{1}{|u_w| |\gamma| - 0,65}; \quad x = \frac{3,4}{u_w} \sqrt{u_w |\gamma| - 0,65}$$

Weiter ermöglicht diese Darstellung eine einfache Abschätzung der Packungsdichte ε^3 : Man zieht die Wendetangente an die $\log I$ -Kurve und eine Horizontale, die diese

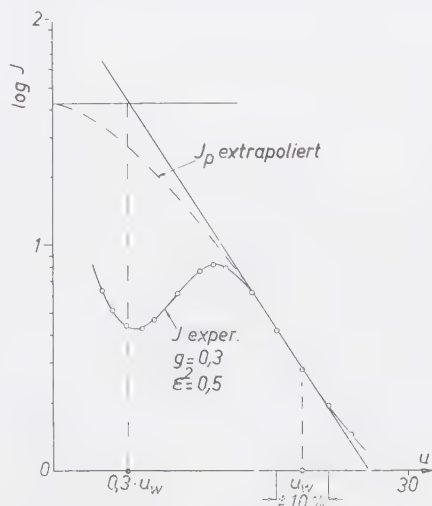


Abb. 5. Beispiel zur Auswertung im $\log I-u$ -Diagramm

Tangente im Abszissenwert $u_s = 0,3 \cdot u_m$ schneidet. Mit dem Kurvenlineal läßt sich dann mit hinreichender Genauigkeit eine Kurve ziehen, die diese beiden Geraden als Tangenten besitzt und die näherungsweise den Verlauf der reinen Partikelstreckkomponente darstellt. Aus dem Verhältnis Q (im linearen Maßstab gemessen) der maximalen Ordinatendifferenz I_F zwischen experimenteller und interpolierter Kurve zum dortigen Ordinatenwert I_P der interpolierten Kurve läßt sich die Packungsdichte wie folgt abschätzen:

$$\epsilon^3 = \begin{cases} 2g \cdot Q(1 + g^2) - 0,1 & \text{für } g = 0,35 \\ 0,7 \cdot Q(1 + g^2) - 0,1 & \text{für } g = 0,35 \end{cases}$$

b) Das von Hosemann angegebene „Ästeverfahren“ erwies sich auch außerhalb des von ihm angegebenen Gültigkeitsbereiches als durchaus anwendbar und seine Ergebnisse können durch ϵ^3 -Korrekturen noch verbessert werden. Das Auswerterezept lautet: Man zeichne die „Momentkurve“ $I \cdot u^2$ gegen u und ziehe die äußere Wendetangente. Aus dem Maximum u_m der $I \cdot u^2$ -Kurve und dem Verhältnis $k = \frac{u_0}{u_m}$ (u_0 = Schnittpunkt der Wendetangente mit der Abszisse) errechnen sich Polydispersität und massengemittelter Radius wie folgt (vgl. Abb. 6):

$$g = \sqrt{\frac{k-2,1}{9,6-2k}} \approx \frac{k-2}{2}; \quad x = 0,96 \cdot \frac{1}{u_m} + 7,5 \cdot k$$

Hosemann (1) benutzte statt k das „Ästeverhältnis“ $A = \frac{u_0 - u_m}{u_m}$, womit sich aus obiger Näherung die von ihm verwendete Beziehung $g = \frac{A-1}{2}$ ergibt.

Mit Hilfe des aus dem experimentellen Q -Verhältnis im $\log I$ -Diagramm berechneten ϵ^3 und der zunächst bestimmten Poly-

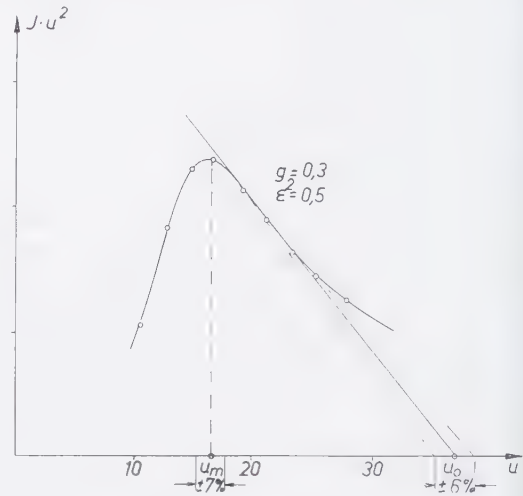


Abb. 6. Beispiel zur Auswertung nach dem „Ästeverfahren“ im $I \cdot u^2$ -Diagramm

dispersität lassen sich die Ausgangswerte k und u_m noch wie folgt korrigieren:

$$k_{\text{korr.}} = k \left[1 + \frac{\epsilon^3}{4} (1 - 2g^2) \right], \quad \text{solange } g < 0,7$$

$$u_{m \text{ korr.}} = u_m \frac{1}{1 + \frac{\epsilon^3}{3} (1 + 2g^2)}$$

In Tab. 1 sind die nach diesen beiden Verfahren ermittelten Daten für die drei angeführten Beispiele zusammengestellt, wobei natürlich die auf den zweidimensionalen Fall umgerechneten Beziehungen benutzt wurden.

Tabelle 1
Auswertergebnisse

a) Die durch Auszählung aus den Modellen gewonnenen (bzw. laut Konstruktion hineingesteckten) Strukturparameter

Modell	g	$\bar{x}$ (mm)	ϵ^2
1	$0,75 \pm 10\%$	$0,053 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$
2	$0,42 \pm 10\%$	$0,106 \pm 10\%$	$0,3 \pm 10\%$
3	$0,30 \pm 10\%$	$0,155 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$

b) Die aus dem Intensitätsverlauf im $\log I$ - u -Diagramm errechneten Daten

Modell	γ	u_w	$\bar{x}$ (mm)	g	Q	ϵ^2
1	$0,024 \pm 6\%$	$27 \pm 10\%$	$0,052 \pm 30\%$	$0,70 \pm 20\%$	$0,25 \pm 40\%$	$0,41 \pm 40\%$
2	$0,042 \pm 6\%$	$23 \pm 10\%$	$0,095 \pm 24\%$	$0,45 \pm 14\%$	$0,40 \pm 25\%$	$0,31 \pm 25\%$
3	$0,075 \pm 6\%$	$22 \pm 10\%$	$0,150 \pm 22\%$	$0,27 \pm 12\%$	$0,85 \pm 25\%$	$0,54 \pm 25\%$

c) Die aus dem Intensitätsverlauf im $I \cdot u^2$ - u -Diagramm („Ästeverfahren“) errechneten Daten

Modell	k	$k_{\text{korr.}}$	u_m	$u_{m \text{ korr.}}$	$\bar{x}$ (mm)	g
1	5,7	$5,7 \pm 15\%$	38	$27,5 \pm 12\%$	$0,058 \pm 16\%$	$0,77 \pm 11\%$
2	3,1	$3,25 \pm 10\%$	22	$19,3 \pm 8\%$	$0,096 \pm 10\%$	$0,45 \pm 14\%$
3	2,2	$2,42 \pm 9\%$	17	$14,2 \pm 7\%$	$0,137 \pm 9\%$	$0,26 \pm 20\%$

len. Die Fehler der Parameter ergeben sich aus den „experimentellen Toleranzen“, mit denen die Bestimmungsstücke γ und u_m , bzw. k und u_m aus den Kurven ablesbar sind, entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Auf den Abb. 5 und 6 sind die Verfahren und z. T. auch die Fehlerberücksichtigungen veranschaulicht.

Theorie und Experimente werden ausführlich demnächst in der Zeitschrift für Naturforschung veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Die Interferenztheorie polydisperser Haufwerke von R. Hosemann wurde auf den zweidimensionalen Fall von Kreisscheibchen umgerechnet und derart erweitert, daß sie nicht nur die kontinuierliche mit höchstens einem Flüssigkeitsring quantitativ erfaßt. Dieser Ring tritt danach immer dann auf, wenn die Packungsdichte

der Bausteine größer ist als ihre Polydispersität. Ein Vergleich der aus zweidimensionalen Modellstrukturen durch Auszählung gewonnenen Parameter mit den lichtoptisch hergestellten Beugungsbildern dieser Modelle bestätigt dieses theoretische Ergebnis. Ebenso wird die Gültigkeit zweier aus der Theorie abgeleiteter Auswertverfahren bestätigt, nach denen sich die statistischen Strukturparameter aus dem Intensitätsverlauf bestimmen lassen.

Schrifttum

- 1) Hosemann, R., Kolloid-Z. **117**, 13 (1950); **119**, 130 (1950).
- 2) Debye, P., Ann. Phys. **46**, 809 (1915); Phys. Z. **28**, 135 (1927).
- 3) Zernike, F. und J. A. Prins, Z. Phys. **41**, 184 (1927).
- 4) Debye, P. und H. Menke, Erg. techn. Röntgkde. **2**, 1 (1931).
- 5) Hosemann, R. und R. Bonart, Z. Phys. **146** H. 3 (im Druck).
- 6) Riley, D. P., Proc. Conf. Ultrafine Structure of Coals and Cokes, B. C. U. R. A. 232 (London 1944).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Linienbreite und Kristallitgröße bei Hochpolymeren *)

Von R. Hosemann und R. Bonart

Mit 7 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 18. Oktober 1956)

Die von Hosemann im Jahr 1950 entworfene Interferenztheorie der Parakristalle berücksichtigt den gleichzeitigen Einfluß der Kristallitgröße und des Störungsgrades innerhalb der Kristallite auf die Linienbreiten im Röntgeninterferenzdiagramm hochpolymerer Substanzen (1) (2).

Seit langem sind die beiden Grenzfälle bekannt, in denen entweder nur der Kristallitgröße oder nur dem Störungsgrad Rechnung

zu tragen ist. Es sind dies der Idealkristall nach v. Laue (3) und die statistisch homogene Flüssigkeit nach Zernicke-Prins (4).

Lichtoptische Beugungsversuche eignen

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physikeragung München am 7. September 1956.

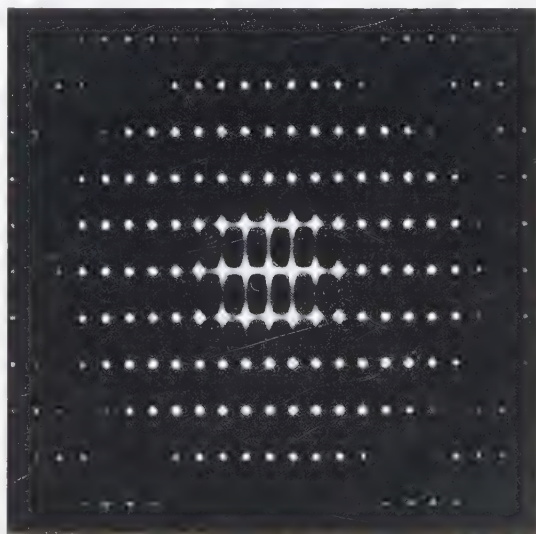
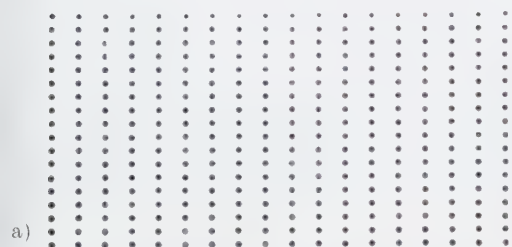


Abb. 1a, b. Modellstruktur und Interferenzbild eines zweidimensionalen Idealkristalles. Die Linienbreiten sämtlicher Reflexe hängen abgesehen vom Kollimationsfehler alleine von den Kantenlängen L_1 und L_2 der beugenden Struktur ab. Ihre Integralintensitäten sind dagegen durch den „Atomformfaktor“ der kreisscheibchenförmigen „Bausteine“ im Modell gegeben

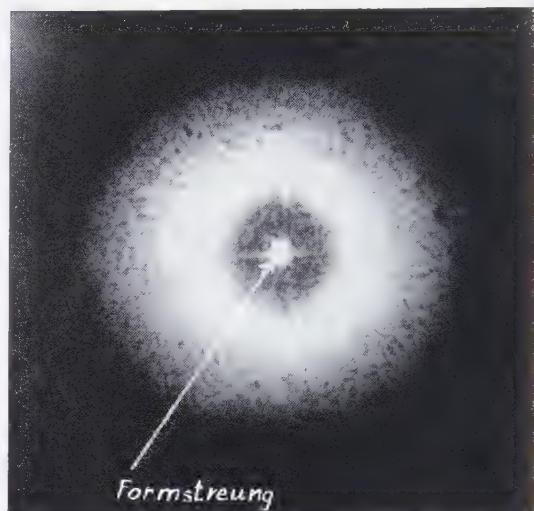
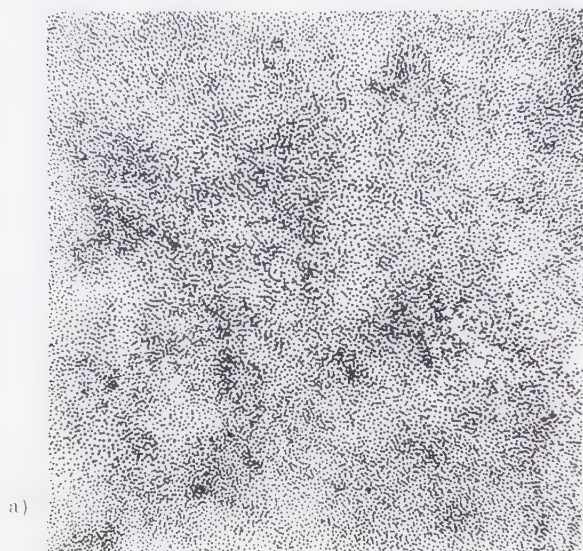


Abb. 2a, b. Modellstruktur und Interferenzbild einer zweidimensionalen Flüssigkeit. Die integrale Breite des „Flüssigkeitsmaximums“ im Beugungsbild ist praktisch unabhängig von den äußeren Abmessungen der Struktur. Da es sich hier – wie auch bei den folgenden Abbildungen – um ein statistisches Problem handelt, das durch die begrenzte Bausteinzahl im Modell nur unvollständig realisiert ist, treten im Beugungsbild eine große Anzahl sog. Geister auf

sich besonders gut zur anschaulichen Darstellung der Zusammenhänge, da sowohl die Struktur als auch ihr Beugungsbild unmittelbar zugänglich ist (5). So gibt Abb. 1a ein Modell eines zweidimensionalen Idealkristalles wieder. In Abb. 1b sieht man das dazugehörige, mit monochromatischem Licht aufgenommene Fraunhofer'sche Beugungsbild. Hierin treten ausschließlich sog. „Kristallreflexe“ auf, aus deren integralen Breiten die Kristallitkanten L_1 und L_2 unmittelbar nach v. Laue bestimmt werden können (3).

Analog geben die Abb. 2a, b die Struktur und das Interferenzbild einer zweidimensio-

nen „Flüssigkeit“ wieder. Wegen des hohen Störungsgrades im Modell Abb. 2a tritt im Beugungsbild lediglich ein Flüssigkeitsring auf, der entsprechend der Theorie von Zernicke-Prins und Debye-Mencke praktisch unabhängig von den äußeren Abmessungen der beugenden Struktur ist. Die sog. Form-

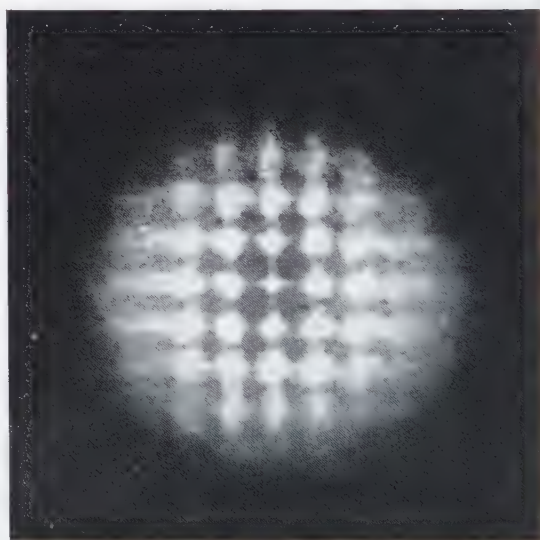
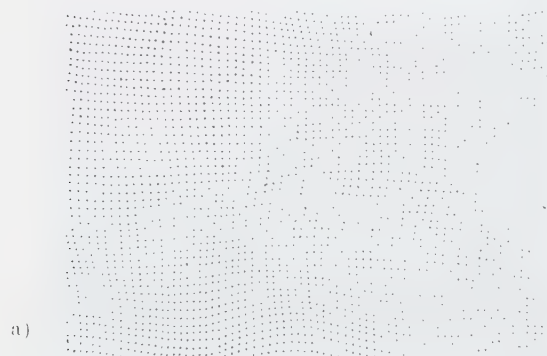
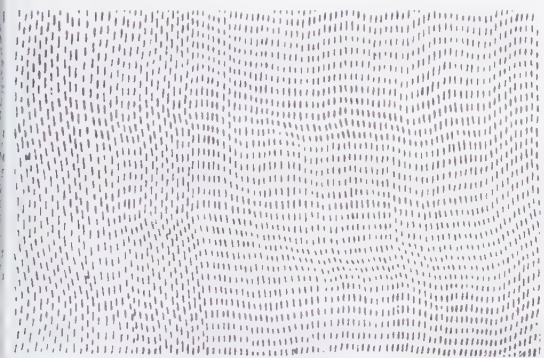


Abb. 3a, b. Modell und Interferenzbild eines zweidimensionalen Parakristalles. Das Modell gibt ein verzerrtes Gitter wieder. Im Beugungsbild treten deshalb sog. gestörte Reflexe auf, deren integrale Linienbreiten sowohl von den Kristallitkanten als auch vom Störungsgrad in der Struktur abhängen. Der „körnige“ und „flockige“ Intensitätsverlauf im Beugungsbild – Geister – weist auf die unvollständige statistische Ausschöpfung des Problems durch einen einzelnen Parakristalliten hin. Da in hochpolymeren Substanzen Haufwerke von Parakristalliten vorliegen, sind deren Interferenzbilder praktisch frei von Geistern

streuung beim Beugungswinkel „0“ ist im Röntgenfall stets mehr oder weniger vollständig vom Primärstrahl überdeckt. Liegen Cluster, Mizellen oder allgemeine Parakristallite in der untersuchten Struktur vor, so kann deren Formstreuung gegebenenfalls als kontinuierliche Kleinwinkelstreuung unmittelbar neben dem Auffänger sichtbar werden. Diese sog. Partikelstreuung ist bei



den parakristallinen Störungen im Modell. Auf sie könnte die v. Lauesche Methode angewendet werden, wenn sie nicht, wie schon gesagt, vom Primärstrahl verdeckt wäre. Die übrigen Reflexe werden mit wachsender Ordnungszahl breiter und diffuser, bis sie außen in den reflexlosen Streubereich

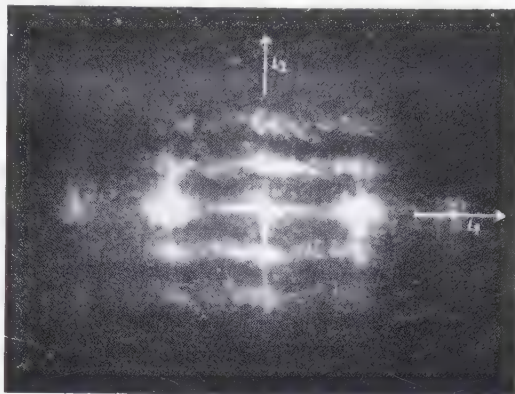


Abb. 4a, b. Modell und Interferenzbild einer Faserstruktur. Sowohl der seitliche Ordnungszustand der strichförmigen Bausteine als auch die Schwankung ihrer gegenseitigen vertikalen Abstände erlaubt das Auftreten von mindestens je zwei Reflexen auf den beiden Achsen des reziproken Gitters. Wegen des mit wachsendem Beugungswinkel verschwindenden „Bausteinformfaktors“ sind keine Aussagen über weitere Reflexe möglich

monodispersen Systemen nach Guinier (6), bei polydispersen Systemen nach Hosemann (7) auszuwerten. Die Formstreuung entspricht einem Kristallreflex, wenn man davon absieht, daß im Röntgenfall bei extrem kleinen Streuwinkeln die Fraunhoferse Beugung in Fresnelsche Beugung übergeht (8).

In Abb. 3a, b sieht man die Struktur und das Beugungsbild eines zweidimensionalen Parakristalles. Die Linienbreiten der Reflexe hängen außer von den Kristallitkanten auch vom inneren Störungsgrad ab. Lediglich die Formstreuung (= Reflex 0, 0) ist ein reiner Kristallreflex, also unabhängig von

übergehen. Letzterer hat mit einer „amorphen“ Phase in der Struktur nichts zu tun (9), sondern wird durch die ineinander verlaufenen Reflexe gebildet. Es liegt auf der Hand, daß bei derartigen Interferenzdiagrammen die v. Lauesche Methode versagen muß. Ausgehend von der Hosemannschen Theorie ist ein Verfahren entwickelt worden, das bei der Kenntnis von je zwei Reflexen auf den Achsen des reziproken Gitters die vollständige Analyse sowohl des Störungsgrades als auch der Größe der Kristallitkanten ermöglicht. Eine ausführliche mathematische Dar-

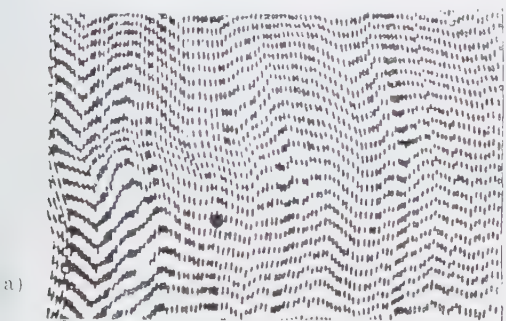


Abb. 5a, b. Modell und Interferenzbild einer Faserstruktur. Die Schwankung der vertikalen Abstände zwischen den Bausteinen ist weit größer als in Abb. 4a. Im Beugungsbild geht deshalb der erste Reflex auf der b_2 -Achse unmittelbar in den reflexlosen Streubereich über

stellung der Zusammenhänge an Hand quantitativer Versuchsergebnisse ist in Vorbereitung und wird in Kürze veröffentlicht werden.

Führt man in die Beugungsstrukturen statt der Kreisscheibchen kurze Striche als „Bausteine“ ein, so werden die entsprechenden Interferenzaufnahmen den Röntgendiagrammen einiger hochpolymerer Substanzen, speziell denjenigen orientierter Faserstoffe sehr ähnlich. Neu hinzutretende Parameter wie die Strichlänge und die Strichorientierung usw. stören die Auswertung der integralen Reflexbreiten nicht.

Je größer der parakristalline Störungsgrad in einer beugenden Struktur ist, desto stärker nehmen im Interferenzbild mit wachsender Ordnungszahl der Reflexe die Linienbreiten zu, bei desto kleineren Winkeln setzt damit der reflexlose Streubereich ein. Die Zahl der voneinander separierbaren Reflexe stellt da-

mit ein qualitatives Maß für den Störungsgrad dar (2).

Besitzen die einzelnen Bausteine eine eigene Innenstruktur, liegen also zwei Ordnungsprinzipien vor, so treten im Interferenzdiagramm sog. Weitwinkel- und Kleinwinkelreflexe auf. Die Linienbreiten beider Reflexgruppen können nach dem erwähnten Verfahren ausgewertet werden (s. Abb. 7).

Zusammenfassung

In realen nichtkristallinen Strukturen treten Häufwerke von Parakristalliten auf. An Hand zweidimensionaler Modellstrukturen und ihrer lichtoptisch hergestellten Beugungsbilder wird gezeigt, in welcher mannigfachen Weise die Gitterstörungen innerhalb der parakristallinen Bereiche, die Häufigkeitsstatistik dieser Bereiche (der Form und Größe nach) und die räumliche Anordnung der Parakristalle in einem Übergitter (= Makrogitter) das Beugungsbild beeinflussen. Ins-

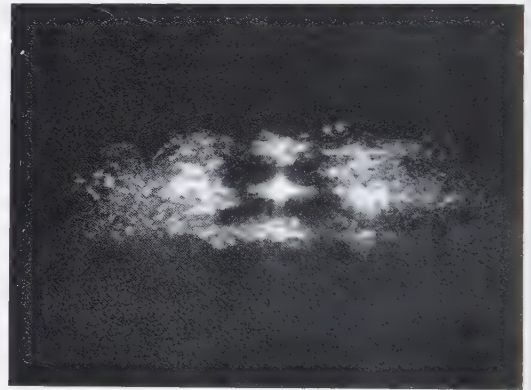
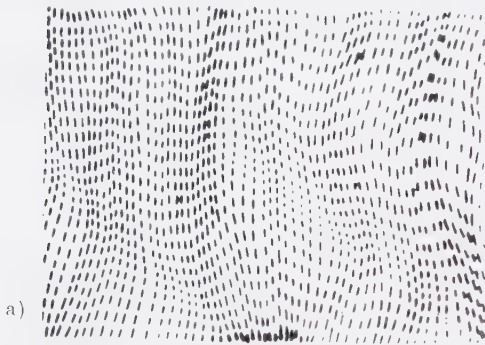


Abb. 6a, b. Modell und Interferenzbild einer Faserstruktur. Im Unterschied zu Abb. 4a ist hier die Schwankung der seitlichen Bausteinabstände so groß, daß der reflexlose Streubereich unmittelbar im Anschluß an den Reflex erster Ordnung auf der b_1 -Achse beginnt



Abb. 7a, b. Modell und Interferenzbild einer Mizellstruktur. Auf dem Äquator des Beugungsbildes treten diskrete Kleinwinkelreflexe neben einem Weitwinkelreflex auf. Mit dem Kleinwinkelreflex zweiter Ordnung beginnt der reflexlose Streubereich im Kleinwinkelgebiet, das der Makrostruktur im Modell entspricht. Wegen der relativ geringen Zahl der „Mizellen“ ist das Kleinwinkelgebiet durch besonders grobe Geister gekennzeichnet. Eine Analyse der Kleinwinkelreflexe würde den Störungsgrad in der Makrostruktur und die Gesamtgröße des Modells liefern. Die Linienbreiten der Weitwinkelreflexe – ein zweiter Reflex müßte durch längere Belichtungszeit zuvor gewonnen werden – führen auf die „Mizellgröße“ und den Störungsgrad innerhalb der „Mizellen“. Der „Mondsichel-Habitus“ der Weitwinkelreflexe ist als Textureffekt zu deuten

besondere hängt im allgemeinen die Form eines Reflexes sowohl von Gitterstörungen als auch von der Größe der Gitterbereiche ab. Auf die quantitative Analyse mit Hilfe der Theorie des Parakristalles wird hingewiesen.

Schrifttum

- 1) Hosemann, Z. Phys. **128**, 1 u. 465 (1950).
- 2) Hosemann, Zur Struktur der Materie der Festkörper (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951). Kolloid-Z. **125**, 149 (1952).
- 3) v. Laue, Röntgenstrahleninterferenzen (Leipzig 1948).
- 4) Zernicke-Prins, Z. Phys. **41**, 184 (1927).

- Debye-Menke, Erg. d. techn. Röntgenkunde **2**, 1 (1931). Fournet, Thèses Serie A. Nr. 2384.
- 5) Bragg, W. L., Z. Krist. **70**, 475 (1929). Nature **154**, 69 (1944). Lipson, J. Sci. Instr. **20**, 110 (1943). Acta Cryst. **5**, 145 (1952). Taylor, Acta Cryst. **4**, 261 u. 458 (1951). Acta Cryst. **5**, 141 (1952). Nature **143**, 678 (1939). Prins, Naturwiss. **19**, 435 (1931). Hosemann, Naturwiss. **41**, 440 (1954). Fortschr. Physik. **2**, 1 (1954).
- 6) Guinier, Ann. Phys. **12**, 161 (1939). Thèse Serie A. Nr. 1854 u. 2721.
- 7) Hosemann, Kolloid-Z. **117** (1950).
- 8) Porod, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
- 9) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120**, 3 (1951).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

Über die Möglichkeit einer hypothesenfreien Analyse axialsymmetrischer Faserstoffdiagramme*)

Von R. Bonart

Mit 5 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 18. Oktober 1956)

Die Deutung des Röntgeninterferenzdiagramms einer hochpolymeren Substanz beginnt im allgemeinen mit dem Entwurf eines Strukturmodelles, dessen Parameter zu bestimmen sind. In der Unsicherheit, ob nicht auch andere Strukturmodelle zur Interpretation des betreffenden Diagrammes geeignet, wenn nicht gar besser geeignet sind, liegt die Schwäche dieser Methode. Es ist deshalb danach zu fragen, welche Strukturaussagen hypothesenfrei, also bindend aus dem Interferenzdiagramm gewonnen werden können.

Aus der Intensitätsfunktion $I(b)$ folgt durch ein dreifaches Fourier-Integral die von Hosemann definierte Q -Funktion (1).

$$Q(x_1x_2x_3) = \iiint_{-\infty}^{\infty} I(b_1b_2b_3) e^{+2\pi i(b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3)} dv_b. \quad [1]$$

Hierbei bilden die x_k und die b_i im Sinn der Vektoralgebra zueinander reziproke Dreieine (2). Der Vektor $c = (x_1x_2x_3)$ spannt den physikalischen, der Vektor $b = (b_1b_2b_3)$ den reziproken Fourier-Raum auf. Der Einfachheit halber setzen wir im folgenden orthogonale Dreieine voraus. Durch dv_x und dv_b kennzeichnen wir die Volumenelemente in beiden Räumen.

Die Hosemannsche Q -Funktion ist eng mit der Patterson-Funktion (3) und mit der Porodischen Belegungsfunktion (4) verwandt. Sie abstrahiert jedoch nicht wie jene auf eine unbegrenzt ausgedehnte Struktur. Ohne jede Vernachlässigung beschreibt sie die gesamten statistischen Abstandsverhältnisse in dem jeweiligen Präparat. Sie ist

identisch mit dem Faltungsquadrat der Elektronendichte $\varrho(x)$ und damit durch folgendes Integral gegeben:

$$Q(x) = \int \varrho(x+y) \cdot \varrho(y) dv_y.$$

Durch y wird ein weiterer Ortsvektor im physikalischen Raum beschrieben, dv_y ist das dazugehörige Volumenelement. Das Zeichen $\int$ stellt lediglich eine abkürzende Schreibweise für das Faltungsquadrat dar.

Unter bestimmten Bedingungen ist die Auflösung dieser Integralgleichung nach $\varrho(x)$ möglich (5). Sieht man jedoch von Ideal-kristallen ab, so interessiert nicht der Wert der Elektronendichte $\varrho(x)$ in den einzelnen Punkten x des Präparates. Von Interesse sind vielmehr die statistischen Parameter der Struktur. Von Interesse ist bei gestörten Strukturen also gerade die Q -Funktion selber.

Prinzipiell ist die Kenntnis der Intensitätsfunktion $I(b)$ nach kleinen wie nach großen Streuwinkeln hin begrenzt. Daraus resultiert ein innerer und ein äußerer Abbrucheffect, der jedoch mit Hilfe von Faltungsoperationen quantitativ beherrscht werden kann (6).

Ferner liefert eine einzelne Interferenzaufnahme nur den Verlauf von $I(b)$ auf der Oberfläche der Ewaldschen Ausbreitungskugel. Bei kugel- oder axialsymmetrischen Funktionen $I(b)$ ist diese Einschränkung ohne Bedeutung, im allgemeinen Fall kann sie durch Goniometrie überwunden werden.

Schwerer wiegt die Tatsache, daß bei der praktischen Inverstransformation nur Geräte zur Berechnung eindimensionaler Fourier-Integrale zur Verfügung stehen.

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften zur Physiker-tagung München am 7. September 1956.

Der kugelsymmetrische Fall — $I(b_1 b_2 b_3) = I(|b|)$ —, wie er bei Streukörpern vom Gas- oder vom Flüssigkeitstyp vorliegt, ist damit leicht zu beherrschen. Das dreifache Integral [1] geht dann in folgendes bekannte einfache Integral über:

$$Q(|x|) = \int_0^\infty I(|b|) \cdot \frac{\sin 2\pi |b| \cdot |x|}{2\pi |b| \cdot |x|} \cdot 4\pi |b|^2 \cdot d|b|. \quad [2]$$

Bei ebener Polarsymmetrie — $I(b_1 b_2 0) = I(|b_{12}|)$ — tritt bekanntlich die Bessel-Funktion 0-ter Ordnung $I_0(2\pi |b_{12}| \cdot |x_{12}|)$ als Transformationskern auf.

$$Q(|x_{12}|) = \int_0^\infty I(|b_{12}|) \cdot I_0(2\pi |b_{12}| \cdot d|b_{12}|) \cdot d|b_{12}|. \quad [3]$$

Mit $|x_{12}|$ und $|b_{12}|$ wird hierbei der Betrag des Ortsvektors in der 1-2-Ebene bezeichnet.

Der axialsymmetrische Fall — $I(b_1 b_2 b_3) = I(|b_{12}|; b_3)$ —, wie er bei allen orientierten Faserstoffen vorliegt, kann nur durch ein zweifaches Fourier-Integral beherrscht werden. Es gilt

$$Q(x_1, x_2; x_3) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^\infty I(|b_{12}|; b_3) \cdot I_0(2\pi i \cdot b_3 x_3) \cdot 2\pi |b_{12}| \cdot d|b_{12}| \cdot db_3. \quad [4]$$

Zur weiteren Behandlung des Problems führen wir wie folgt normierte Linien- und Ebenenfunktionen ein.

$$L(b_3) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left| \frac{1}{\sqrt{\pi} \alpha} \right|^2 e^{-\frac{b_3^2}{\alpha^2}} \left\{ \begin{array}{l} \text{Linienfunktion} \\ \text{im } b\text{-Raum} \\ \text{entlang der} \\ b_3\text{-Achse.} \end{array} \right. \quad [5]$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^\infty L(b_3) \cdot db_1 \cdot db_2 = 1.$$

Analog: $L(x_3)$, Linienfunktion im x -Raum entlang der x_3 -Achse.

$$E(b_1 b_2) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi} \alpha} e^{-\frac{b_3^2}{\alpha^2}} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ebenenfunktion} \\ \text{im } b\text{-Raum in} \\ \text{der } b_1\text{-}b_2\text{-} \\ \text{Ebene.} \end{array} \right. \quad [6]$$

$$\int_0^\infty E(b_1 b_2) \cdot db_3 = 1.$$

Analog: $E(x_1 x_2)$, Ebenenfunktion im x -Raum in der x_1 - x_2 -Ebene.

Durch Fourier-Transformation — Symbol: $\mathfrak{F}\{\dots\}$ — bzw. Fourier-Inverstransformation — Symbol: $\mathfrak{F}^{-1}\{\dots\}$ — gehen Linienfunktionen in Ebenenfunktionen über und umgekehrt. Es gilt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}^{-1}\{L(b_3)\} &= E(x_1, x_2), \\ \mathfrak{F}^{-1}\{E(b_1 b_2)\} &= L(x_3). \end{aligned} \quad [7]$$

Transformiert man statt der gesamten axialsymmetrischen Intensitätsfunktion $I(|b_{12}|; b_3)$ nur ihren Verlauf in einer Ebene senkrecht zu b_3 , beispielsweise in der Äquatorebene — $b_3 = 0$; $I(|b_{12}|; 0) = I(|b_{12}|; b_3) \cdot E(b_1 b_2)$ —, so findet man wegen des Faltungs-

theorems der Fourier-Transformation mit Gl. [4] u. [7]:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}^{-1}\{I(b_{12} b_3) \cdot E(b_1 b_2)\} &= \mathfrak{F}^{-1}\{I(b_{12} b_3)\} \mathfrak{F}^{-1}\{E(b_1 b_2)\} \\ &= Q(|x_{12}|; x_3) L(x_3). \end{aligned} \quad [8]$$

Durch den Bogen $\widehat{}$ kennzeichnen wir mit Hosemann das Faltungsprodukt zwischen den Funktionen Q und L .

Diese Transformation ist mit eindimensional arbeitenden Geräten zwar ausführbar, das Ergebnis ist in den meisten Fällen jedoch wertlos (7). Die Faltung mit der Linienfunktion $L(x_3)$ kann anschaulich als Verschmierung der Q -Funktion in Richtung x_3 oder als senkrechte Parallelprojektion der Q -Funktion in die x_1 - x_2 -Ebene hinein interpretiert werden. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn man statt der Äquatorebene eine andere einzelne Ebene transformiert. Stets treten praktisch unbrauchbare Projektionen der Q -Funktion auf.

Nun besteht die bemerkenswerte Möglichkeit, diese lästigen Projektionen im x -Raum zu vermeiden, indem man ähnliche Projektionen im b -Raum ausführt. Man kann beispielsweise während einer Aufnahme den

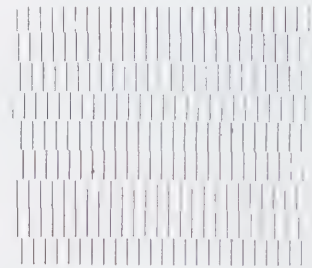


Abb. 1a. Stark schematisiertes Modell eines Faserstoffes

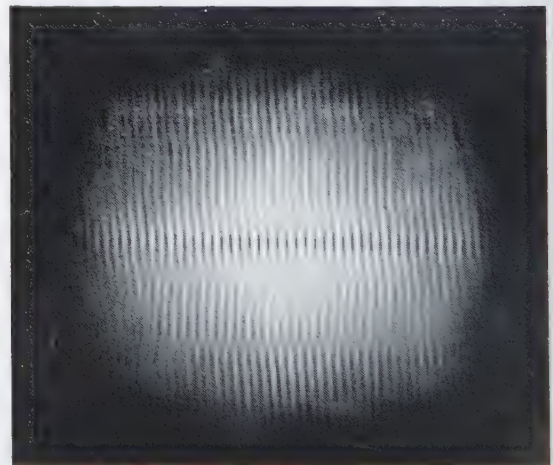


Abb. 1b. Lichtoptisch hergestellte Q -Funktion des Modelles Abb. 1a (8)

Film in der Streukammer parallel zur Faserachse langsam und gleichmäßig verschieben. Dadurch wird die ganze Situation nicht etwa hoffnungslos kompliziert. Im Gegenteil. Die praktisch durchführbare Transformation des dabei entstehenden zylindersymmetrischen Streubildes führt auf den ungestörten Verlauf der Q -Funktion in der Äquatorebene.

Liegt die Faserachse in Richtung b_3 , so kann die Verschmierung parallel zur Faser-



Abb. 1c. Lichtoptisch hergestelltes Fraunhofersches Beugungsbild der Struktur Abb. 1a. Die Helligkeitsverteilung ist gleich der Fourier-Transformierten der Abb. 1b

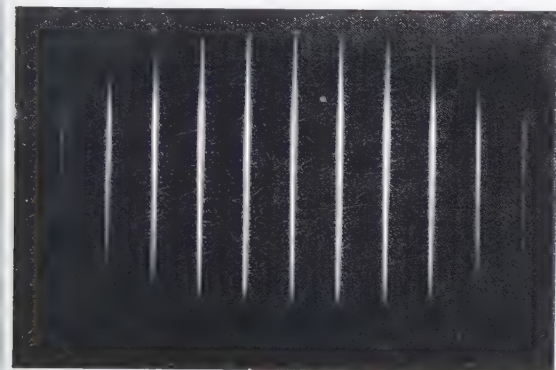


Abb. 1d. Durch Spaltverschmierung aus Abb. 1c hervorgegangenes Beugungsbild der Struktur Abb. 1a

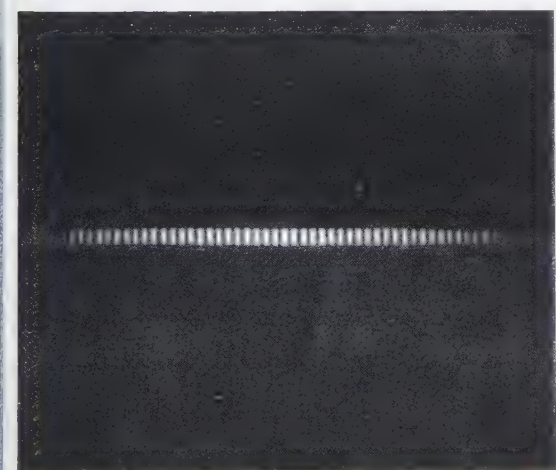


Abb. 1e. Äquator der Q -Funktion der Abb. 1b. Die Helligkeitsverteilung ist gleich der Fourier-Transformierten der Abb. 1d

achse durch die Faltung mit $L(b_3)$ beschrieben werden. Beobachtet wird also der von b_3 unabhängige Funktionsverlauf: $I(|b_{12}|b_3)\widehat{L}(b_3)$. Transformiert man hiervon analog zu Gl. [8] die Äquatorebene, so erhält man wegen des Faltungstheorems mit Gl. [4] u. [7]:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}\{I(|b_{12}|;b_3)\widehat{L}(b_3)\cdot E(b_1b_2)\} \\ \{Q(|x_{12}|;x_3)\cdot E(x_1x_2)\}\widehat{L}(x_3) \\ = Q(|x_{12}|;0)\widehat{L}(x_3). \end{aligned} \quad [9]$$

Die Faltung mit $L(x_3)$ im Ergebnis ist hier bedeutungslos, da nur Q -Funktionswerte für $x_3 = 0$ ins Spiel treten.

Alle anderen Ebenen der Q -Funktion findet man durch eine etwas kompliziertere Verschmierung des Interferenzdiagramms. Während der Film gleichförmig parallel zur Faserachse durch die Streukammer läuft, muß die benutzte Primärintensität $\cos$ -förmig schwanken. Die Transformation des Äquators im entstehenden Streubild liefert dann den Verlauf der Q -Funktion in einer zur Äquatorebene parallelen Ebene.

Die Linienbelegung von $L(b_3)$ – Gl. [5] – ist konstant, also unabhängig von b_3 . Im folgenden benutzen wir statt dessen eine sog. $\cos$ -Linienfunktion: $\{\cos(2\pi\beta b_3)\cdot L(b_3)\}$, deren Linienbelegung mit der Frequenz β $\cos$ -förmig schwankt. An Stelle von Gl. [9] ist nun also zu schreiben:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}\{I(|b_{12}|;b_3)\widehat{\cos(2\pi\beta b_3)\cdot L(b_3)}\cdot E(b_1b_2)\} \\ = [Q(|x_{12}|;x_3)]^{\frac{1}{2}}E(x_1x_2;+\beta) + \frac{1}{2}E(x_1x_2;-\beta)]\widehat{L}(x_3). \end{aligned} \quad [10]$$

Die Transformation der $\cos$ -Linienfunktion führt zu zwei Ebenen, die im Abstand $+\beta$ und $-\beta$ parallel zur x_1x_2 -Ebene liegen. Da die Q -Funktion stets zentrosymmetrisch ist, besitzt sie bei zusätzlicher Axialsymmetrie in beiden Ebenen den gleichen Verlauf. Deshalb ist auch hier die Faltung mit $L(x_3)$ uninteressant. Vereinfachend, wenn auch nicht ganz exakt, kann man deshalb schreiben:

$$\mathcal{F}^{-1}\{I(|b_{12}|;b_3)\widehat{\cos(2\pi\beta b_3)\cdot L(b_3)}\} = Q(|x_{12}|;\beta). \quad [10a]$$

Damit wird die hypothesenfreie Auswertung der Röntgendiagramme aller orientierten Faserstoffe bei Zuhilfenahme nur eindimensional arbeitender Transformationsgeräte möglich. Es ist jedoch noch darauf hinzuweisen, daß die Primärintensität in einer Streukammer selbstverständlich keine negativen Werte annehmen kann. Es ist deshalb mit $(A + \cos 2\pi\beta b_3)\cdot L(b_3)$ zu rechnen, wo A mindestens gleich 1 sein muß. Die Ergebnisse der Gl. [9] und [10] überlagern sich dann.

Zur Veranschaulichung mögen einige lichtoptisch hergestellte Beugungsaufnahmen dienen.

Die Strukturen Abb. 1a und Abb. 2a stellen ein stark schematisiertes und ein einigermaßen naturgetreues Faserstoffmodell dar. Abb. 1b gibt die vollständige Q -Funk-

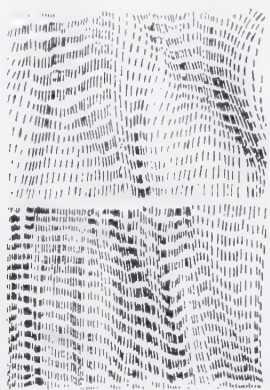


Abb. 2a. Zweidimensionales Faserstoffmodell



Abb. 2b. Lichtoptisch hergestelltes Beugungsbild der Abb. 2a

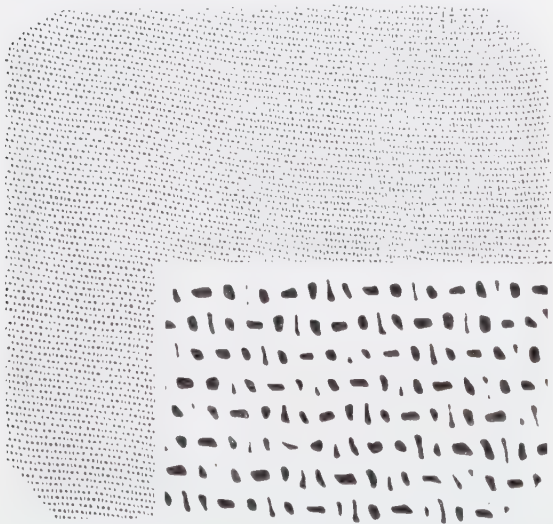


Abb. 3a. Gewöhnlicher Kleiderstoff – Köpergewebe als Beugungsmodell. In der rechten unteren Ecke sieht man eine starke Vergrößerung des Stoffes. Die hier schwarzen Stellen sind im Modell durchsichtig

tion des schematisierten Modelles wieder (8). Der idealperiodische Verlauf im Äquator entspricht der seitlich äquidistanten Anordnung der „Fasern“ im Modell. Die horizontalen Versetzungen der „Fasern“ kommen in dem verwaschenen Verlauf der Q -Funktion oberhalb und unterhalb des Äquators zum Ausdruck. Die vollständige Fourier-Transformation der Abb. 1b entspricht dem Beugungsbild der Struktur Abb. 1c. Umgekehrt würde man durch vollständige Inverstransformation von Abb. 1c die Q -Funktion Abb. 1b gewinnen. Am Fehlen geeigneter Geräte scheitert die unmittelbare vollständige Transformation. Würde man nur den Äquator von Abb. 1c transformieren, so erhielte man als wertloses Ergebnis die Projektion der Abb. 1b auf eine Gerade parallel zum Äquator. Nimmt man das Beugungsbild jedoch mit einem langen Kollimatorsplatt auf, d. h., verschmiert man es senkrecht zum Äquator, so liefert die dann praktisch durchführbare Transformation den Äquator der Q -Funktion (Abb. 1d und 1e). Diese leicht auszuführende Operation würde auf Abb. 2b angewandt eine vollständige hypothesenfreie Auskunft über die seitlichen Abstandsverhältnisse in der Struktur Abb. 2a geben.

Die Beugungsaufnahme Abb. 3c eines einfachen Stückes Kleiderstoff – Köpergewebe – Abb. 3a hat zufällig große Ähnlichkeit mit dem Kleinwinkeldiagramm des β -Keramins aus dem Kiel der Seemövenfeder nach Bear und Rugo (9) – Abb. 3d –. Das innere Gebiet der Q -Funktion der Struktur Abb. 3a wird durch Abb. 3b wiedergegeben. Durch Verschmierung des Interferenzdiagramms Abb. 3c und Transformation nach Gl. [10] kann die Q -Funktion Abb. 3b hypothesenfrei gewonnen werden, deren eingehende Diskussion



Abb. 3b. Inneres Gebiet der lichtoptisch erzeugten Q -Funktion der Struktur Abb. 3a

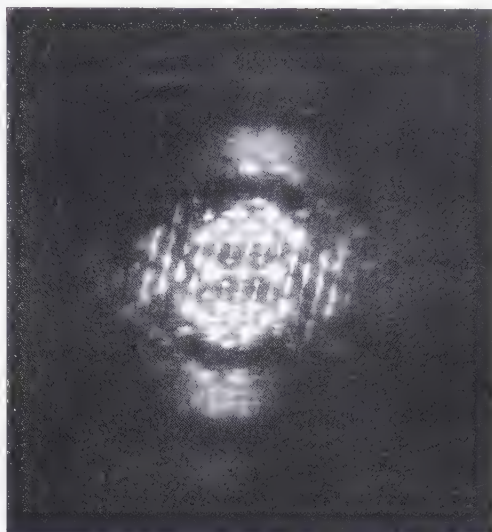
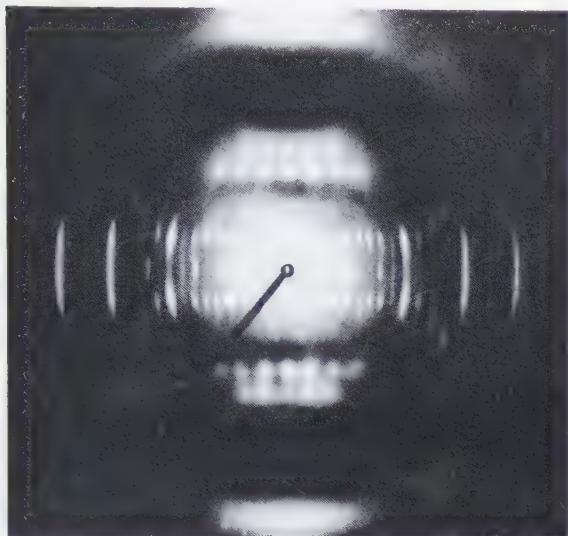


Abb. 3c. Beugungsbild der Struktur Abb. 3a. Gleichzeitig: Fourier-Transformierte der Q -Funktion Abb. 3b

Abb. 3d. Röntgenkleinwinkeldiagramm des β -Keratins aus dem Kiel der Seemöve nach Bear und Rugo (9)

nier jedoch zu weit führen würde. Lediglich auf den markanten Umstand soll hingewiesen werden, daß in den waagerechten Netzlinien der Struktur eine Periodizität von je vier verschieden geformten Bausteinen vorliegt, die sich in der Q -Funktion deutlich wieder spiegelt. Weiterhin kann man der Q -Funktion wie auch der Struktur entnehmen, daß die übereinanderliegenden Netzlinien jeweils um eine halbe Periode gegeneinander verschoben sind. Im Gegensatz zur Struktur gibt die Q -Funktion jedoch gleich die statistischen Verteilungen der eben erwähnten Eigenschaften wieder. Bei der hypothesenfreien Analyse steht man nicht mehr vor der Frage, welches Strukturmodell der Auswertung zugrunde zu legen ist. Durch eine sorgfältige Diskussion der Abb. 3b könnten sämtlichen statistischen Parameter der Struktur Abb. 3a gewonnen werden. Auf Abb. 3d angewandt würde das Verfahren ohne Zweifel zu interessanten Ergebnissen führen.

Zusammenfassung

Einige allgemeine Eigenschaften der Intensitätsfunktion I und der Q -Funktion von Faserdiagrammen werden besprochen. Wenn man die experimentell be-

obachtbare I -Funktion eines Faserstoffes mittels geeigneter Hilfsgeräte in Faserrichtung b_z mit einer cos-Linienfunktion faltet und dann erst die Fourier-Invers-Transformation durchführt, bekommt man hypothesenfrei quantitative Einblicke in die statistischen Nah- und Fernordnungsverhältnisse der Struktur. Da hierzu nur eindimensional arbeitende Hilfsgeräte benötigt werden, dürfte das Verfahren von praktischem Interesse sein.

Schrifttum

- 1) Hosemann und Bagchi, Acta Cryst. **6**, 318 u. 404 (1953).
- 2) Lagally, Vektorrechnung (Leipzig 1949).
- 3) Patterson, Z. Krist. **90**, 517 (1935). – v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen. Anhang II (Leipzig 1949).
- 4) Porod, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
- 5) Hosemann und Bagchi, Acta Cryst. **5**, 749 (1952).
- 6) Hosemann und Bagchi, Z. Phys. **135**, 50 (1953). Hosemann, Motzkus und Schoknecht, Fortschr. d. Phys. **2**, 1 (1954). – Hosemann und Bonart, Z. Phys. **146**, 350 (1956).
- 7) Heyn, J. Appl. Phys. **26**, 1113 (1955).
- 8) Hosemann und Schoknecht, Lichtoptische Herstellung und Diskussion der Faltungsquadrate parakristalliner Gitter. Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen (Köln und Opladen 1956).
- 9) Hosemann, Acta Cryst. **4**, 520 (1951); Kolloid-Z. **125**, 149 (1952). – Bear und Rugo, Ann. N. Y. Acad. Sci. **53**, 672 (1951).

*Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H. Köln***Die Bedeutung von Langperiodeninterferenzen für die Struktur von Hochpolymeren*)***Von H. Kiessig**Mit 16 Abbildungen in 27 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen**(Eingegangen am 12. Februar 1957)***Normales Röntgendiagramm und technologische Eigenschaften**

Die normalen Röntgeninterferenzen geben die Größe der Elementarzelle und gestatten Aussagen über die Atomanordnung in der Molekülkette und in der Gitterzelle. In technologischer Hinsicht ist die Orientierung der Kristallite, die die Röntgeninterferenzen liefern, von großem Interesse. Sonst gestattet das normale Röntgendiagramm wenig Aussagen über technologische Eigenschaften der Fasern. Es besteht der Wunsch, Aussagen über Form und Größe der kristallinen Bereiche machen zu können, weil man hieraus Rückschlüsse über das textile Verhalten ziehen kann. Die Linienverbreiterung der normalen Röntgeninterferenzen hängt ja mit der Größe der kristallinen Bereiche zusammen, aber da die Röntgenlinien auch durch Gitterverzerrungen verbreitert werden, ist die Auswertung der Linienverbreiterung nicht eindeutig.

Kontinuierliche Kleinwinkelstreuung und meridionaler Kleinwinkelreflex mit normalem Röntgendiagramm

Hierdurch wurde das Interesse auf die kontinuierliche Kleinwinkelstreuung gelenkt, die bei sehr kleinen Ablenkungswinkeln sich be-

merkbar macht und nach den kleinsten Winkeln hin sehr steil mit der Intensität ansteigt. In Abb. 1 ist ein normales Röntgendiagramm von Zellulose (Faserichtung senkrecht) wiedergegeben, das nach der Mitte hin die kon-



Abb. 2. Diagramm von Perlon L
Vakuumkammer $A = 90$ mm. Cu K-Strahlung

tinuierliche Kleinwinkelstreuung erkennen läßt. Die Kleinwinkelstreuung ist der Ausdruck für die feinfibrilläre Unterteilung der Einzelfasern. Die quantitativen Angaben über die Dicke der Fibrillen macht die theoretische Behandlung der Kleinwinkelstreuung erforderlich. Für die Aufnahme der Kleinwinkelstreuung mußten Kammern gebaut werden, die auch noch bei äußerst kleinen Abbeugungswinkeln Beobachtung gestatten. Da die Interferenz nur quer zur Faser verläuft, hat sich die Verwendung von Spaltblenden einheitlich eingeführt.

Eine weitere Interferenzerscheinung bei sehr kleinen Abbeugungswinkeln, die ebenfalls mit der kristallinen Struktur von Fäden im Zusammenhang steht, soll im Prinzip die nächste Abbildung zeigen. Im Röntgendiagramm von Perlon (Abb. 2) zeigt sich in der Nähe des Durchstoßpunktes eine in-



Abb. 1. Zellulose-Diagramm
Vakuumkammer $A = 90$ mm. Cu K-Strahlung

*) Vorgetragen auf der gemeinsamen Tagung der Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften in Bad Nauheim am 26. April 1956.

ensive Interferenz auf dem Meridian, die eine Periodizität in Faserrichtung anzeigt (1). Auf die Bedeutung dieser Interferenz wird im folgenden eingegangen und es wird gezeigt, daß außer den synthetischen Fäden auch künstliche Zellulosefäden unter bestimmten Bedingungen einen analogen meridialen Kleinwinkelreflex zeigen.

Röntgenkammer für Kleinwinkelreflex

Da in den Diagrammen mit 90 mm Filmabstand der Kleinwinkelreflex nicht genau zu vermessen ist, wurde mit größerem Filmabstand gearbeitet. Die weiteren hier wiedergegebenen Kleinwinkeldiagramme sind mit 200 oder 400 mm Filmabstand aufgenommen worden. Die Konstruktion der hierzu verwendeten Kammern zeigt Abb. 3. Die Lage von

geführt worden. Bei der Untersuchung noch größerer Perioden, etwa 500 Å und mehr, ist die Verwendung von Spaltblenden unerlässlich. Für die Untersuchung derart großer Perioden hat Kratky (4) neue Konstruktionsprinzipien angegeben.

Untersuchung synthetischer Fäden

Große Periode, unabhängig von chemischer Struktur

In dem Röntgendiagramm von Perlon mit 90 mm Filmabstand (Abb. 2) war der Kleinwinkelreflex nicht genügend exakt zu beobachten. Mit großem Filmabstand ($A=200$ mm) in der eben beschriebenen Kammer erhält man eine Aufnahme (Abb. 4), die die Periodizität genau zu vermessen gestattet zu 74 Å.

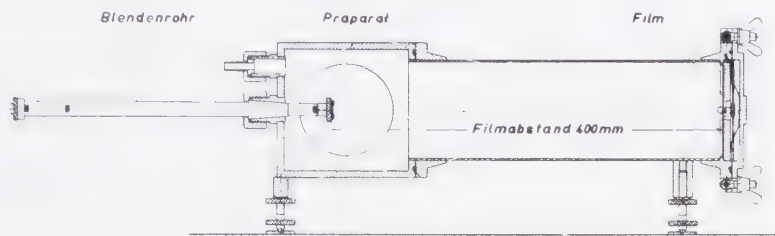


Abb. 3. Vakuum-Röntgenkammer mit Lochblenden

Präparat und Film ist zu erkennen. Das Blendenrohr ist ziemlich lang. Dies hat den Vorteil, daß die Lochblenden nicht sehr kleinen Durchmesser sein müssen, um eine genügend kleine Winkeldivergenz im ausgeblendenen Strahl zu erreichen. Die äußere Konstruktion ist ein Kubus mit angesetztem Rohr, das mit einem Deckel verschlossen wird. Zur Vermeidung der Luftstreuung und zur Verringerung der Absorption auf dem Strahlungsweg wird die Kammer evakuiert. Die Kleinwinkeldiagramme wurden mit gefilterter Kupfer $K\alpha$ - ($\lambda = 1,54$ Å) oder Kobalt- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,79$ Å) aufgenommen. Der größte Netzebenenabstand, der mit der beschriebenen Kammer mit den zur Zeit benutzten Blenden einwandfrei untersucht werden kann, ist nach einer früher gegebenen Berechnung 260 Å (2).

Die Kammern mit Lochblende haben den Vorteil, daß Interferenzen längs und quer der Faser gleichzeitig untersucht werden können. Der Nachteil ist die lange Belichtungszeit. Es ist deshalb nur in Einzelfällen möglich, mit kristallreflektierter Strahlung zu arbeiten. Die Untersuchungen von Zahn und Winter (3) über die Kleinwinkelinterferenzen auf dem Meridian sind mit Spaltblenden durch-

geführt. Das ist die Länge von etwas mehr als viermal die Länge der Gitterzelle. Die Identitätsperiode beträgt 17 Å, entsprechend der doppelten Länge der ϵ -Aminocaproneinheit. Die



Abb. 4. Perlon L in der Vakuumbkammer mit großem Filmabstand. $A = 200$ mm. Cu K-Strahlung

große Periode ist unabhängig von der Periode der chemischen Struktur. Der Reflex ist seitlich verbreitert, und zwar nicht auf dem Debye-Kreis, sondern in Richtung der Schichtlinie.

Summe der Längen von Ordnungs- und Unordnungsbereich ergibt die große Periode

Da die Kleinwinkelinterferenz unabhängig vom Interferenzsystem des Atomgitters ist, kann sie nur erklärt werden durch die An-

nahme, daß der Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereich im Mittel periodisch ist, d. h., daß in Fibrillenrichtung die Summe der Längen eines Ordnungs- und eines Unordnungsbereiches im Mittel einen konstanten Wert besitzt. Sehr gleichmäßig sind die Längen nicht; denn der Kleinwinkelreflex wird nur in erster Ordnung beobachtet. Bei dieser Erklärung wird keine neue Annahme gemacht, da allgemein bei hochpolymeren Stoffen Ordnungs- und Unordnungsbereiche angenommen werden. Neu ist nur die Forderung, daß diese Bereiche eine mittlere Länge besitzen sollen. Es wäre wohl denkbar, daß Wärmeschwingungen die Längen von Ordnung und Unordnung bestimmen.

Es ist der Kernpunkt unserer Anschauung über den Kleinwinkelreflex, daß er durch den Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereich verursacht wird. Es sollen daher zwei Untersuchungsergebnisse angeführt werden, die eine starke Stütze für diese Anschauung bilden. Zunächst soll noch auf die Bedeutung der Schichtlinienverbreiterung eingegangen werden.

Schichtlinienverbreiterung bedeutet schmale Fibrillen

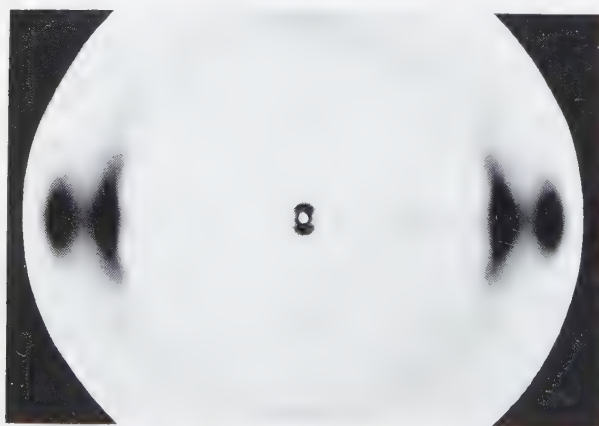
Wenn die Fibrillen breit sind, bildet der Wechsel von Ordnung und Unordnung weit-

gehend ein Schichtengitter, das einen punktförmigen Reflex erwarten läßt. Sehr dünne Fibrillen bilden annähernd ein Lineargitter, also fast ein eindimensionales Gitter, für das ein Strich, eben die Schichtlinie, als Interferenzbild zu erwarten ist. Die Schichtlinienverbreiterung der Langperiodeninterferenz bedeutet daher, daß dünne Fibrillen vorliegen. Diese Feststellung hat zu einem interessanten Versuchsergebnis geführt.

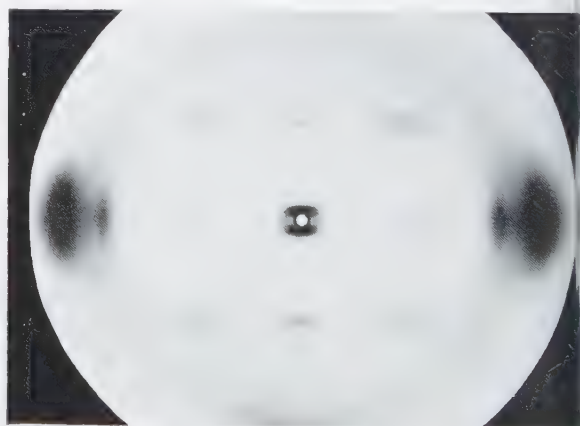
Walzorientierung und Schichtlinienverbreiterung des Kleinwinkelreflexes

Wenn eine Perlonborste mit Faserorientierung durch Walzen in eine einkristallähnliche Orientierung gebracht werden kann, dann bedeutet dies, daß die kristallin geordneten Bereiche im Querschnitt deutlich anisodiametrisch sind. Die bändchenförmigen Fibrillenstränge stellen sich beim Walzen mit ihrer Breitseite in die Walzebene ein. Bei senkrechter Durchstrahlung des Perlonbandes bietet sich daher die breite Seite, bei paralleler Durchstrahlung die schmale Seite der Kristallite dar. Es muß daher bei senkrechter Durchstrahlung ein schmaler, bei paralleler Durchstrahlung ein breiter Kleinwinkelreflex sichtbar werden.

In Abb. 5 zeigen zunächst die Diagramme mit kleinem Filmabstand, daß je nach



$A = 90 \text{ mm}$



$A = 90 \text{ mm}$

$A = 200 \text{ mm}$ senkrecht durchstrahlt

$A = 200 \text{ mm}$ parallel durchstrahlt

Abb. 5. Perlon, gewalzt, senkrecht und parallel durchstrahlt. Cu K-Strahlung

Durchstrahlungsrichtung einige Weitwinkelreflexe ausfallen oder wenigstens schwächer werden, wodurch die einkristallähnliche Struktur des gewalzten Bandes hervorgeht. Der Kleinwinkelreflex ist in seiner Verbreiterung deutlich verschieden, wie schon die Weitwinkel-aufnahmen mit 90 mm Filmabstand zeigen. Besonders deutlich lassen aber die 200-mm-Aufnahmen den Unterschied in der Schichtlinienverbreiterung erkennen. In Betätigung der gegebenen Anschauung ist der Reflex bei senkrechter Durchstrahlung des gewalzten Bandes schmal und bei paralleler Durchstrahlung breit.

Da der Kleinwinkelreflex in seiner Verbreiterung sich nach der Gestalt der Ordnungsbereiche richtet, erfährt die Annahme, daß eben diese Ordnungsbereiche die Ursache für den Kleinwinkelreflex sind, eine starke Stütze.

Ein analoger Versuch an höher orientierter Zellulose ist von Kratky, Sekora und Treer mit Hilfe der kontinuierlichen Kleinwinkelstreuung durchgeführt worden (5). Hier ist es ebenfalls die Gestalt der kristallinen Bereiche, die die unterschiedliche Kleinwinkelstreuung verursacht.

Kleine Kristallitlängen ergeben Verschiebung der Meridianinterferenzen im normalen Röntgendiagramm

Eine weitere Untersuchung soll den Nachweis erbringen, daß die Länge der Ordnungsbereiche nur sehr klein sein kann in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der meridionalen Kleinwinkelinterferenz. Die Feststellung, daß die normalen Röntgeninterferenzen bei größeren Winkeln wenig über Kristallitgröße von Faserstoffen auszusagen vermögen, soll hier für einen besonderen Fall eingeschränkt werden. Bei der Vermessung der normalen Perloninterferenz fand Wallner, der z. Z. dieser Untersuchungen mein Mitarbeiter am Forschungsinstitut Prof. Hess war, daß die Identitätsperiode, die aus verschiedenen Ordnungen der Meridianinterferenz nach der Bragg'schen Gleichung ausgewertet wurde, zu deutlich unterschiedlichen Werten führte (6). Wir hatten damals dieses zunächst sehr unverständliche Ergebnis eingehend nachgeprüft und konnten einen experimentellen Irrtum ausschließen. Wie die Auswertung der Identitätsperiode mit der Ordnung der Meridianinterferenz sich ändert, zeigt die Tab. 1.

Wallner gab nun folgende Erklärung für diese Erscheinung. Wenn die Länge der kristallinen Bereiche nur klein ist, dann wird

Tabelle 1 (Wallner)	
Meridianreflex (h k l)	Identitätsperiode Å
(0 0 2)	16,8
(0 0 4)	17,0
(0 0 6)	17,1
(0 0 10)	17,2
(0 0 12)	16,25

durch die geringe Zahl der Gitterzellen der Gitterfaktor sehr breit und es kommt auch für die Lage der Linie der Strukturfaktor zur Wirkung, der durch die große Zahl der Atome innerhalb einer Gitterzelle einen stark wechselnden Verlauf zeigt. Fällt das Maximum des Gitterfaktors auf einen steilen Verlauf des Strukturfaktors, dann wird der Reflex nach größeren oder kleineren Werten verschoben. Da die Struktur von Poly-ε-Aminocapronsäure gut bekannt ist, kann der Strukturfaktor genau berechnet werden, ebenso die

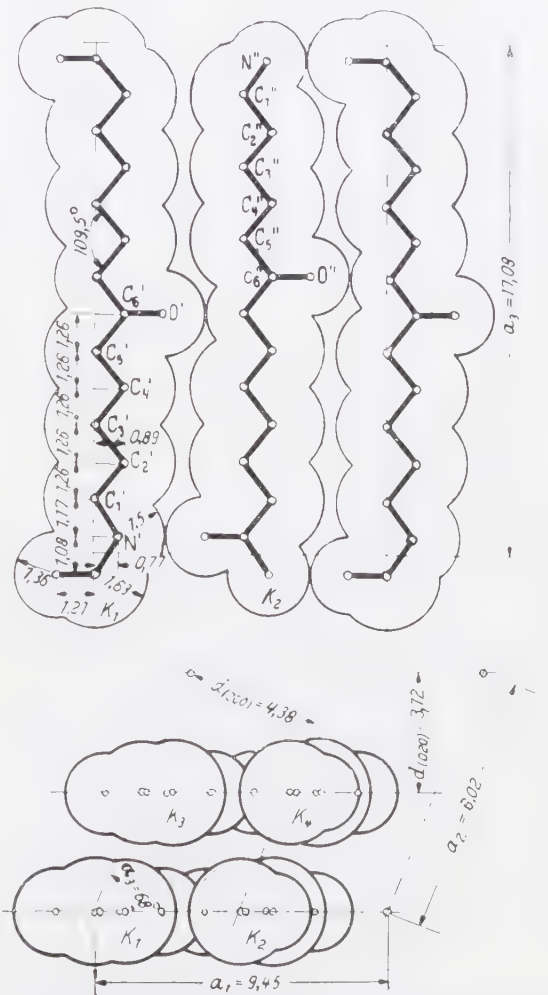


Abb. 6. Elementarzelle von Perlon L. bei 200° C unter Spannung getempert und sehr langsam abgekühlt

Identitätsperiode, für die 17,08 Å gefunden wird. Der Gang der Rechnung ist nun der, daß 17,08 Å als wirkliche Faserperiode eingesetzt wird und für die verschiedenen Längen des Kristallits, gerechnet in Gitterzellen, die Lage der Reflexe berechnet wird. Beim Vergleich mit dem aus der Aufnahme gefundenen Wert läßt sich die Länge der Kristallite angeben.

nung der Faserperiode aus den bekannten Abständen und Winkeln der C-C-, C-N- und N-CO-Bindungen. Aus diesem Strukturmodell sind die exakten Lagen aller Atome innerhalb einer Elementarzelle zu entnehmen, so daß der Strukturfaktor berechnet werden kann, dessen Verlauf Abb. 7 zeigt.

Der Gitterfaktor hat für ganzzahlige h_3 sein Maximum. Für die zweite Ordnung des

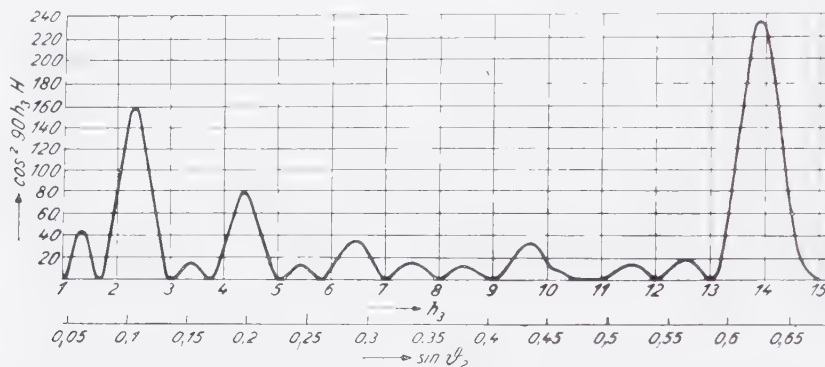


Abb. 7. Verlauf des Strukturfaktors von Perlon L. Der Gitterfaktor hat für ganzzahlige Werte von h_3 ein Maximum. Für die ungeraden Ordnungen ist der Strukturfaktor jeweils Null, es treten daher nur Meridianinterferenzen mit geraden Ordnungen auf

Die von Wallner angegebenen Abbildungen sollen den Gang der Untersuchung veranschaulichen. Abb. 6 zeigt die Struktur der Poly-ε-Aminocaprinsäure mit der Berech-

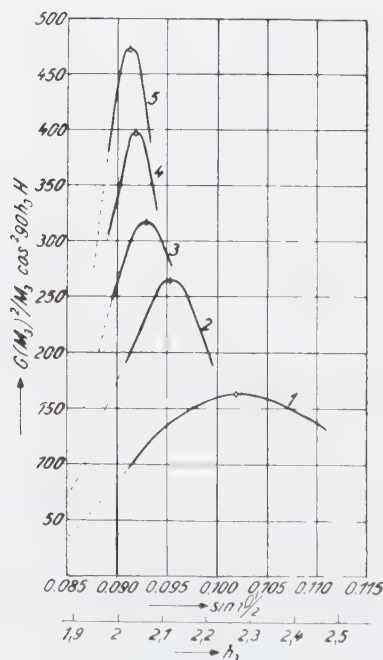


Abb. 8. Verschiebung des Reflexes. Lage der Intensitätsspitzen des Reflexes (002) in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel bzw. h_3 bei 1–5 interferierenden Zellen

Meridianreflexes kommt der Gitterfaktor auf einen steilen Abfall des Strukturfaktors zu liegen. Wenn also der Gitterfaktor breit ist, weil nur wenig Gitterzellen übereinander liegen, dann wird das Reflexmaximum nach höheren Werten von $\sin \vartheta/2$ verschoben, d. h. die Faserperiode nach einfacher Braggscher Auswertung wird kleiner. Für die 4. Ordnung geht die Verschiebung in gleicher Richtung, für die 10. und 14. Ordnung in entgegengesetzter Richtung. Für einen Reflex ist die Abweichung um so größer, je weniger Gitterzellen der Kristallit in Faserrichtung enthält. Wie sich die Lage und Breite der 2. Ordnung des Meridianreflexes mit der Zahl der Gitter-

Tabelle 2 (Wallner)

Zahl der Gitterzellen in Faserrichtung	Lage des Reflexes (0 0 2) entsprechend der Faserperiode Å
1	15,1
2	16,13
3	16,53
4	16,77
5	16,88
∞	17,08

$$L_0 = 4 \cdot 17,08 = 68,3 \text{ Å} \quad L_0 + L_u \text{ aus Langperiodenreflex} = 88 \text{ Å}$$

$$5 \cdot 17,08 = 85,4 \text{ Å}$$

L_0 = Länge der Ordnungsbereiche
 L_u = Länge der Unordnungsbereiche

ellen auf Grund der Berechnungen ändern, zeigt Abb. 8.

Tab. 2 zeigt zahlenmäßig, wie mit wachsender Zahl der Gitterzellen aus der Lage der 2. Ordnung des Meridianreflexes allmählich der richtige Wert für die Faserperiode folgt. Für wenige Gitterzellen ist aber die Abweichung beachtlich.

Da 16,8 Å experimentell für (0 0 2) gemessen wird, ergibt sich die Länge des Ordnungsbereiches zu 4 bis 5 Gitterzellen entsprechend 68,3 bis 85,4 Å. Dies wurde für Perlonfäden gefunden, die $\frac{1}{2}$ Std. auf 200° getempert worden waren und dann sehr langsam abgekühlt wurden.

Vergleich mit meridialen Kleinwinkelreflex

Der Langperiodenreflex dieses Materials ergab 88 Å. Die Wallnersche Methode ergibt die Länge der geordneten Bereiche, unsere Deutung des Langperiodenreflexes die Summe von Ordnungs- und Unordnungsbereichen. Es sollte daher der Wert aus dem Langperiodenreflex größer herauskommen als der Wert der Wallnerschen Kristallitlängenbestimmung, wie es tatsächlich der Fall ist. Aus dieser guten Übereinstimmung möchten wir wiederum schließen, daß die Vorstellungen, die wir uns über das Zustandekommen der Langperiodeninterferenz gebildet haben, zutreffend sind.

Regel für das Auftreten des Langperiodenreflexes bei synthetischen Fäden

Bei den meisten synthetischen Fäden haben wir einen Langperiodenreflex gefunden. Als Regel haben wir festgestellt, daß alle aus der Schmelze gesponnenen Fäden eine große

Periode im Röntgenbild zeigen, außerdem auch Polyvinylalkoholfäden, die aus einer Lösung in ein Fällbad gesponnen und nachfolgend kurz auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes erhitzt werden.

Untersuchung von Zellulosefäden

Meridianinterferenzen bei Zellulose nach Erhitzen auf 200° C in Wasser

Wir sind vor allem interessiert, auch an Zellulose Langperiodeninterferenzen zu finden, um weiter in die Feinstruktur dieser Fäden einzudringen. Unter der Annahme, daß sich der Zustand mit der Überordnung, die durch den Langperiodenreflex gekennzeichnet ist, dann ausbildet, wenn die hochpolymere Substanz aus der Schmelze erstarrt oder bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt wird, ist es verständlich, daß bei Zellulose nicht leicht eine große Periode gefunden werden kann. Zellulose läßt sich nicht schmelzen und auch nicht so stark erhitzen, daß sie plastisch wird. Nun gibt es schmelzbare Zelluloseverbindungen. Einige Versuche mit Methylzellulose hatten nicht zum Erfolg geführt. Auf anderen Wegen mit reinen Zellulosefäden hatten wir Erfolg. Wir erhitzen verschiedene künstlich gesponnene Zellulosefäden in Wasser auf 200° C (Aufheizung und 10 Minuten auf Temperatur gehalten) und studierten hierbei die Umwandlung der Hydratzellulose in die geänderte Modifikation, die Zellulose IV. Nach dieser Behandlung zeigten die Kleinwinkeldiagramme der untersuchten Proben von Viskoseseiden Reflexe auf dem Meridian mit einer Periode von 165 Å, von Fortisan 204 Å (Abb. 9) (7).

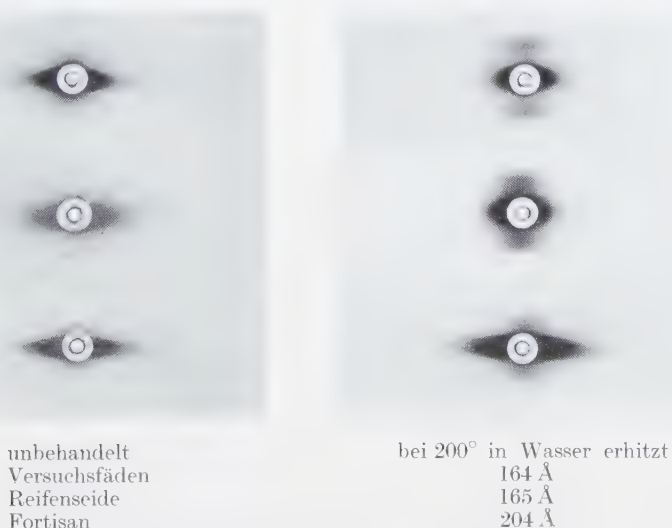


Abb. 9. Röntgendiagramme von Zellulosefäden in Wasser auf 200° erhitzt. $\lambda = 400$ nm; gefilterte Co K-Strahlung

Dieses Ergebnis habe ich damals so aufgefaßt, daß unter dem Einfluß der Wärme und des Wassers als Weichmacher die Zellulosemoleküle eine Beweglichkeit erhalten, wodurch sich der kristalline Ordnungszustand ausbildet, der die große Periode aufweist. Diese Vorstellung war eine logische Folge aus den bisherigen Ergebnissen. Die neueren Untersuchungen zeigen jedoch, daß hier das Zustandekommen der großen Perioden wohl anders aufgefaßt werden muß.

Bei trockener Erhitzung unter gleichen Bedingungen wurde kein Kleinwinkelreflex gefunden¹⁾.

Kontinuierliche Kleinwinkelstreuung mit überlagertem Reflex bei gequollenen Fäden

Als Überleitung zu neuen Versuchsergebnissen an Zellulosefäden soll kurz die äquatoriale Kleinwinkelstreuung mit einigen Aufnahmen behandelt werden, um den Weg zu zeigen, wie weitere Röntgendiagramme mit Kleinwinkelreflexen erhalten wurden. Es sei an die sehr bemerkenswerte Beobachtung von Heikens, Hermans und Weidinger (8) erinnert, die fanden, daß bei einigen künstlichen Zellulosefäden, wie Fortisan und Fiber G, dem kontinuierlichen Abfall der Kleinwinkelstreuung ein Reflex überlagert ist, wenn man Fäden in Wasser gequollen untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit Kammern mit Spaltblende und mit durch

Kristallreflexion monochromatisierter Strahlung durchgeführt. Es wurde versucht, diesen Nachweis auch in der Kammer mit Lochblende und mit nur gefilterter Strahlung bringen zu können.

Wie die Aufnahmen von Fortisan und Fiber G in Abb. 10 erkennen lassen, zeigt sich auch mit dieser Aufnahmetechnik auf dem Äquator ein überlagerter breiter Reflex auf dem kontinuierlichen Schwärzungsabfall, wenn man die Fäden im gequollenen Zustand untersucht.

Es ist noch zu prüfen, ob mit streng monochromatischer Röntgenstrahlung der äquatoriale Kleinwinkelreflex deutlicher erscheint. Für den Schwerpunkt dieser breiten Reflexion möchten wir etwa 70 Å angeben, wenn man näherungsweise einfach nach Bragg auswertet. Hermans und seine Mitarbeiter finden 77 bzw. 84 Å. Zweifellos ist es ungenügend, diese breite Interferenzerscheinung einfach nach der Braggschen Beziehung auszuwerten. Mit dieser Frage beschäftigten sich weitere Arbeiten dieser Verfasser (9). In einer Reihe von Arbeiten untersucht J. Heyn (10) ebenfalls die Frage der Interferenzerscheinungen auf dem Äquator bei gequollenen Fäden und die Auswertung der gemessenen Kurven der Kleinwinkelstreuung.

Meridialer Kleinwinkelreflex nach Hydrolyse *a) Hydrolytisch abgebaute Fortisanfäden*

Es wurden Zellulosefäden untersucht, die hydrolytisch abgebaut worden waren. Hermans und Weidinger haben mit ähnlichen

¹⁾ Inzwischen wurde nach langdauernder trockener Erhitzung von Zellulosefäden ein Langperiodenreflex gefunden.

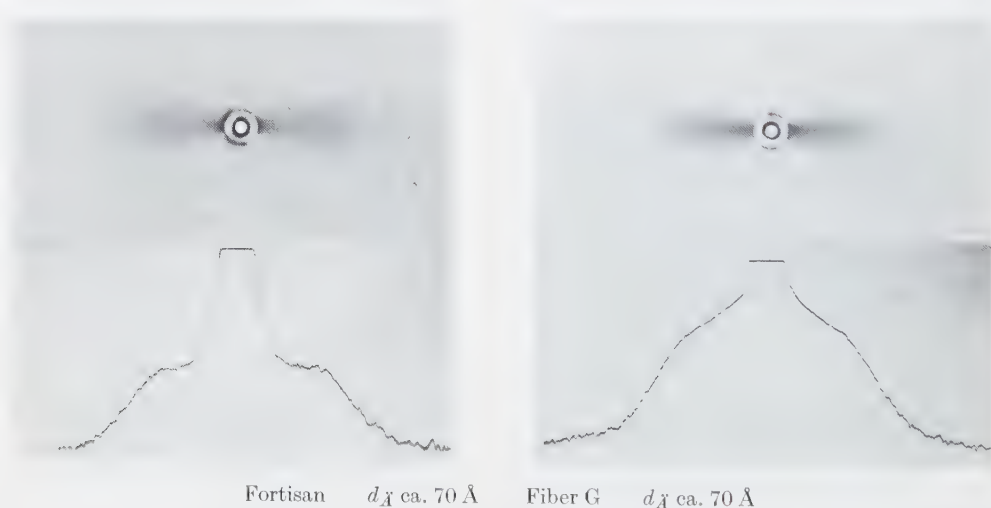


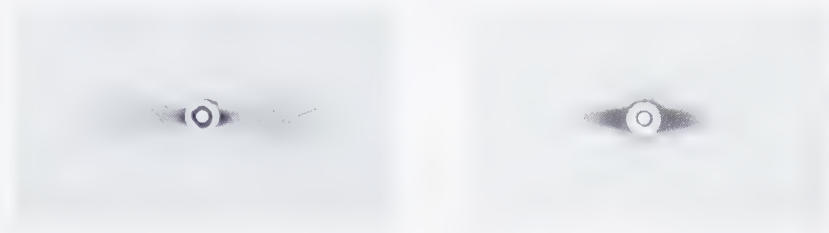
Abb. 10. Fortisan und Fiber G in Wasser gequollen. Oben: Röntgendiagramme; $A = 400$ mm; Co K-Strahlung; unten: Photometerkurven*) Reproduktion Übersetzung 1:1

*) Photometriert bei Herrn Prof. Renninger im Kristallographischen Institut Prof. Hermann mit dem von ihm gebauten Registrier-Mikrophotometer.

Proben besonders deutliche Äquatorreflexe erhalten (11). Unsere Aufnahmen der gequollenen Fortisanfäden, die bei Raumtemperatur in 2 n HCl abgebaut worden waren (Abb. 11), zeigen keine Verschärfung des sehr

kontinuierliche Kleinwinkelstreuung ohne den überlagerten Reflex bei den trockenen Fäden deutlich breiter ist als bei den gequollenen Fäden.

Weiterhin haben wir Fortisanfäden in



gequollen d_A ca. 70 Å trocken $d_M = 164$ Å

Abb. 11. Fortisan bei 20 °C in 2 n HCl hydrolysiert (100–400 Std.). $A = 400$ mm; gefilterte Co K-Strahlung

breiten Äquatorreflexes, es ist praktisch kein Unterschied gegenüber den unbehandelten Fäden zu erkennen. Aber es zeigt sich eine andere interessante Erscheinung. Das Kleinwinkeldiagramm der trockenen Fäden zeigt eine schwache Meridianinterferenz mit einer Periode von 164 Å. Hier ist also ohne Anwendung höherer Temperaturen eine Langperiodeninterferenz auf dem Meridian erschienen. Zu den Verhältnissen auf dem Äquator ist noch zu bemerken, daß die sehr intensive

2 n HCl bei 100 °C abgebaut. Hier ist das Ergebnis in Abb. 12 besonders interessant. Das in Wasser gequollene Präparat der 15 Minuten lang hydrolysierten Fäden zeigt etwa gleiche äquatoriale Streuung wie die unbehandelten Fäden. Der breite Äquatorreflex ist hier auch nicht deutlicher geworden. Auf dem Meridian tritt eine kräftige Interferenz mit $d = 165$ Å auf mit der charakteristischen Schichtlinienverbreiterung. Die Photometerkurven in Äquator- und Meridianrichtung



gequollen d_A ca. 70 Å trocken $d_M = 152$ Å
 $d_M = 165$ Å

Abb. 12. Fortisan bei 100 °C in 2 n HCl 15 min. hydrolysiert. Oben: Röntgendiagramme; $A = 400$ mm; gefilterte Co K-Strahlung. Mitte: waagrecht durchphotometriert, Reproduktion Übersetzung 1:1. Unten: senkrecht durchphotometriert

verdeutlichen die geschilderten Verhältnisse. Auf dem Äquator ist keine Änderung gegenüber den unbehandelten Fäden vorhanden, auf dem Meridian erscheint die relativ scharfe Interferenz, die in der Registrierkurve ein deutliches Maximum zeigt. Die rechte Seite der Abb. 12 zeigt das Kleinwinkeldiagramm der trockenen hydrolysierten Fäden. Die Äquatorinterferenz ist stark verändert. Der breite Äquatorreflex ist nicht vorhanden, die eigentliche kontinuierliche Kleinwinkelstreuung ist deutlich stärker als im gequollenen Zustand. Die Meridianinterferenz ist erhalten geblieben, die Periodizität ist $d = 152 \text{ \AA}$. Die Deutlichkeit der meridialen Interferenz ist, wie vor allem die Photometerkurve zeigt, etwas geringer geworden gegenüber dem gequollenen Zustand.

b) *Hydrolytisch abgebaute Reifenseide*
(Colcord NX)

Außer Fortisan haben wir Reifenseide den gleichen hydrolytischen Behandlungen ausgesetzt und die Kleinwinkeldiagramme auf-

genommen (Abb. 13). Die Diagramme der gequollenen Fäden lassen hier den überlagerten Äquatorreflex nicht erkennen. Die Kristallite der Reifenseide zeigen nicht die extrem hohe Orientierung der Fortisanfäden. Man hat den Eindruck, daß die Streuung des Äquatorreflexes zu stark radial auseinanderstrebt und dadurch die Schwärzung zu rasch abfällt. Im Gegensatz zu Fortisan ist bereits nach der Hydrolyse bei 20° C die Meridianinterferenz vorhanden, und zwar mit $196 \text{ \AA}$ im gequollenen und $178 \text{ \AA}$ im trockenen Zustand. Bei 100° C hydrolysiert sind die Meridianinterferenzen noch deutlicher mit $142 \text{ \AA}$ gequollen und $112 \text{ \AA}$ trocken. Die Äquatorinterferenz im gequollenen Zustand ist so diffus, daß eigentlich nur die Meridianinterferenz in Erscheinung tritt. Hier ist ein großer Unterschied in der Periodizität, ob bei 20° C oder bei 100° C abgebaut wurde. Bei 100° C ist auch der Unterschied zwischen gequollenen und trockenen Fäden beträchtlich.

Ein sehr kräftiger Kleinwinkelreflex auf dem Meridian wurde mit Reifenseide erhal-

gequollen $d_M = 196 \text{ \AA}$
 $d_M = 142 \text{ \AA}$

trocken $d_M = 178 \text{ \AA}$
 $d_M = 112 \text{ \AA}$

Abb. 13. Röntgendiagramme von hydrolysiert Reifenseide. Oben: bei 20° 400 Std. in 2 n HCl hydrolysiert. Unten: bei 100° 10 min in 2 n HCl hydrolysiert. $A = 400 \text{ mm}$; gefilterte Co K-Strahlung

gequollen $d_M = 177 \text{ \AA}$

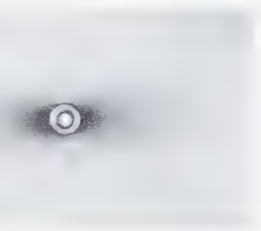
trocken $d_M = 156 \text{ \AA}$

Abb. 14. Röntgendiagramme von Reifenseide. 800 Std. bei 20° in 2 n HCl hydrolysiert. $A = 400 \text{ mm}$; gefilterte Co K-Strahlung

en, die 800 Std. bei Raumtemperatur hydrolysiert worden war (Abb. 14). Die gefundene Periode im gequollenen Zustand ist hier kleiner als bei 400 Std. Hydrolyse, nämlich 177 Å. Bei dieser Aufnahme ist die kontinuierliche Kleinwinkelstreuung auch bei den gequollenen Fäden deutlich ausgeprägt. Die trockenen Fäden zeigen eine Periode von 156 Å.

Meridialer Kleinwinkelreflex bei unbehandelter Reifenseide

Sehr wesentlich ist folgende Beobachtung, die zwar im Diagramm nur mit geringer Intensität in Erscheinung tritt. Die unbehandelten Ausgangsfäden der Hydrolyseversuche zeigt Abb. 15. Bereits hier ist auf dem Meri-



$$d_M = 150 \text{ Å}$$

Abb. 15. Röntgendiagramm von unbehandelter Reifenseide in Wasser gequollen. $\lambda = 400 \text{ nm}$; gefilterte Co K -Strahlung

an ein schwacher Reflex im Diagramm der gequollenen Fäden mit einer Periode von 150 Å zu erkennen. Im trockenen Zustand ist von dieser Periode im Diagramm nichts zu sehen. Statton berichtet in einer kürzlich erschienenen Arbeit, J. Polymer Sci. **22**, 385 (1956), daß er an mehreren Zellulosefäden nach dem Viskoseverfahren eine Kleinwinkelinterferenz auf dem Meridian mit einer Periode von etwa 200 Å findet.

Es sei erinnert an die alte Beobachtung von Hark und Parker (12), die fanden, daß regenerierte Zellulosefäden eine Interferenzerscheinung auf dem Meridian mit der Periode von 154 Å zeigen. An trockenen Fäden war die Beobachtung nicht zu reproduzieren. Voraussichtlich steht die gefundene Periode bei den gequollenen Fäden mit der älteren Beobachtung in Beziehung.

Unterschied in der Aufnahmetechnik mit Lochblende und Spaltblende

Das Auftreten der zum Teil intensiven Meridianinterferenz bei den hydrolysierten Zellulosefäden war sehr unerwartet. Wir beabsichtigten, die Verhältnisse insbesondere auf dem Äquator zu studieren. Da wir jedoch

mit Röntgenkammern mit Lochblende an Stelle von Spaltblende arbeiten, konnten wir gleichzeitig die Interferenzerscheinungen quer und längs zur Faser erhalten und fanden auf diese Weise die bisher unbekannten Meridianinterferenzen von Zellulose nach der Hydrolyse. Bei Kammern mit Spaltblende sind diese Interferenzen nur zu finden, wenn man die Zellulosefäden mit der Faserichtung quer zur Spaltblende einlegt.

Diskussion über das Auftreten der großen Perioden bei Zellulosefäden

Die Beobachtungen mit den hydrolytisch abgebauten Zellulosefäden stimmen nicht mit den bisherigen Kenntnissen über die Langperiodeninterferenz überein, daß die großen Perioden nur bei geschmolzenen oder erhitzten Fäden vorliegen. Bei der Hydrolyse bei 100° C könnte man noch von erhöhter Temperatur sprechen, aber es zeigt sich die Langperiodeninterferenz bereits nach langer Hydrolyse bei Raumtemperatur. Vor allem gibt noch die Tatsache, daß bereits die unbehandelte Faser eine schwache Kleinwinkelinterferenz zeigt, eine Umstellung der Anschauung, da man annehmen muß, daß die große Periode bereits vorgebildet ist und nicht erst bei der Säurebehandlung der Faser gebildet wird. Die Behandlung erhöht nur die Intensität der Interferenz.

Die Vorstellung, die aus diesen Betrachtungen folgt, soll durch die Abb. 16 veran-



Abb. 16. Wirkung des hydrolytischen Abbaues; links vor, rechts nach der Hydrolyse

schaulicht werden. Der im Mittel periodische Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen in Richtung einer Fibrille tritt zunächst kaum in Erscheinung. Wird nun durch die Hydrolyse vornehmlich in den Unordnungsbereichen Zellulose gelöst, dann erhöht

sich der Dichteunterschied zwischen Ordnung und Unordnung und damit die Intensität der Meridianinterferenz. Bei dieser Vorstellung wurden keine neuen Annahmen gemacht, es ist die übliche Anschauung, daß die Unordnungsbereiche zuerst von der Hydrolyse erfaßt werden. Es ist also durchaus verständlich, daß durch die Hydrolyse die schon in der Faser vorhandene Periodizität deutlicher sichtbar wird.

Das Auftreten der Kleinwinkelinterferenz nach dem Erhitzen der Fäden auf 200° C in Wasser kann nun ebenfalls im Sinne der eben gegebenen Vorstellung erklärt werden, da mit der Hitzebehandlung ein starker Abbau der Zellulose verbunden ist.

Aber es müssen durch die Hydrolyse noch weitergehende Veränderungen erfolgen, denn die Größe der Periode bleibt gegenüber den Ausgangsfäden nicht konstant. Die Erklärung der Änderung der Größe der Periode macht auch schon bei den synthetischen Fäden Schwierigkeiten. Wenn die Ordnungsbereiche allein auf Kosten der ungeordneten Bereiche wachsen, dann ändert sich nicht die Periode, sondern nur der Kristallinitätsgrad. Der Kleinwinkelreflex, der nur in erster Ordnung auftritt, sagt, daß die Periode nicht aus konstanten Längen der Summe von Ordnungs- und Unordnungsbereich zustande kommt, sondern daß diese Größe in einem ziemlich weiten Bereich statistisch schwankt. Verschwinden nun durch Erhitzen bevorzugt die kleinen Perioden, weil die kristallinen Bereiche zusammenwachsen, so entstehen gleichzeitig sehr große Perioden. Im Mittel ist damit die Periode größer geworden, und der Kleinwinkelreflex wandert zum Durchstoßpunkt hin.

Für unseren Fall der Hydrolyse kann man nun annehmen, daß bei sehr starkem Abbau nicht nur Unordnungsbereiche erfaßt werden, sondern auch ein Teil der Ordnungsbereiche. Werden z. B. bevorzugt die kurzen Kristallite zerstört, so bedeutet das für den Mittelwert, daß die Periode größer wird.

Beim Abbau der Reifenseide könnte dieser Fall für die 20°-Hydrolyse gelten (siehe Tab. 3), da hier die Periode von 150 Å auf 196 Å angestiegen ist. Bei der 100°-Hydrolyse ändert sich die Periode nur wenig für den gequollenen Zustand. Sie geht von 150 Å auf 142 Å, nimmt also sogar etwas ab. Die Verkleinerung der Periode ist sicher schwerer zu verstehen. Grundsätzlich wäre es denkbar, daß Ordnungsbereiche auch durch die Hydrolyse geteilt werden, was eine Verkleinerung der Periode bewirken würde. Auffallend ist der beträchtliche Unterschied in den Perioden der bei 100° hydrolysierten Reifenseide im gequollenen (142 Å) und trockenen Zustand (112 Å). Vielleicht kann diese Verkleinerung mit Schrumpfung der Fäden in Zusammenhang gebracht werden, die durch eine starke Verknäuelung der Molekülketten in den durch die Hydrolyse geschwächten Unordnungsbereichen beim Trocknen verursacht wäre.

Zweifellos können diese vielfältigen Erscheinungen, die soeben erst gefunden und noch nicht genügend erforscht sind, nicht sofort befriedigend erklärt werden. Zunächst erscheint es wichtig, überhaupt nach Erklärungsmöglichkeiten zu suchen, die dann weiterhin geprüft werden müssen. Nachdem nun auch die Zellulose große Perioden in Faserrichtung zeigt, ist eine Brücke geschlagen zu dem Verhalten der synthetischen Fä-

Tabelle 3. Zusammenstellung der Kleinwinkelinterferenzen von Zellulose

	Fortisan				Reifenseide			
	gequollen		trocken		gequollen		trocken	
	Äquator	Meridian	Äquator	Meridian	Äquator	Meridian	Äquator	Meridian
Unbehandelt	~ 70 Å	keine Interferenz	kontin. Kleinwinkelstreuung	keine Interferenz	diffuse Streuung	150 Å	kontin. Kleinwinkelstreuung	keine Interferenz
Hydrolyse 2 n HCl 20° C 100–400 Std.	~ 70 Å	„	„	164 Å	„	196 Å	„	178 Å
20° C 800 Std.					kontin. Kleinwinkelstreuung	177 Å	„	156 Å
100° C 10–15 min	~ 70 Å	165 Å	„	152 Å	diffuse Streuung	142 Å	„	112 Å
Erhitzung in Wasser 200° C			„	204 Å			„	165 Å

len. Die Betrachtungen über die Feinstruktur können daher mehr unter gemeinsamen Gesichtspunkten durchgeführt werden. Die Naturfasern stehen noch außerhalb, weil die Untersuchungen bisher keine Kleinwinkelinterferenzen auf dem Meridian gezeigt haben. Das Verhalten der Zellulose ist zweifellos recht unterschiedlich gegenüber den synthetischen Fäden. Vor allem ist die Regel durchbrochen, daß erst nach Erhitzen auf Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes oder nach dem Schmelzen die Fäden die große Periode zeigen, denn die umgefällten Zellulosefäden werden während ihrer Herstellung niemals über 100° erhitzt. Möglicherweise ist bei den relativ niedrigen Temperaturen beim Spinnprozeß im plastischen Zustand des noch nicht vollkommen auskoaguierten Fadens die Molekülbeweglichkeit so hoch, daß sich der Ordnungszustand mit dem periodischen Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen ausbilden kann.

Vergleich mit elektronenmikroskopischer Untersuchung

Außer der Röntgenographie ist die Elektronenmikroskopie geeignet, Aufschlüsse über die Feinstruktur von Fasern zu liefern. So ist die feinfibrilläre Aufspaltung deutlich nachgewiesen. Hess und Mahl (13) gelang es, nach Jodeinlagerung in Polyvinylalkohol- und Zellulosefäden Periodizitäten in Faserichtung nachzuweisen. Bei Polyvinylalkohol konnte in Übereinstimmung mit der Röntgenographie eine Periode von $165 \text{ \AA}$ gefunden werden. Eine Periode von etwa $700 \text{ \AA}$ trat aber noch stärker in Erscheinung. Diese sehr große Periode war auch bei Zellulose vorherrschend. Es wurden aber auch bei Zellulose periodische Abstände von etwa $165 \text{ \AA}$ gefunden. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Daten, die hier mitgeteilt wurden.

Die jodierten Zellulosefäden haben bei unserer Röntgenprüfung außer einigen Andeutungen keinen deutlichen Kleinwinkelreflex erkennen lassen. Kratky und Sekora (14) fanden bei Zellulosefäden nach Jodeinlagerung eine schwache Röntgeninterferenz entsprechend einer Periode von $250 \text{ \AA}$. Sehr überraschend ist die elektronenmikroskopische Beobachtung der sehr großen Periode von ungefähr $700 \text{ \AA}$; man muß daher annehmen, daß die bei der Röntgenographie behandelten Perioden noch nicht die Feinstruktur in allen Einzelheiten darstellen. Aber ich glaube, die Ausführungen haben gezeigt, daß

weitere Wege gefunden worden sind, um die Feinstruktur von Fasern zu erforschen.

Der Verfasser dankt der Geschäftsführung der Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H. Köln, insbesondere Herrn Dir. Dr. W. Fremery, für die Möglichkeit der Durchführung der Untersuchungen.

Zusammenfassung

Der bei vielen synthetischen Fäden auftretende Kleinwinkelreflex auf dem Meridian (etwa $70\text{--}200 \text{ \AA}$) wird gedeutet als periodischer Wechsel von Ordnungs- und Unordnungsbereichen. Die Periode ist gegeben durch die Summe der Längen von Ordnungs- und Unordnungsbereich. Diese Anschauung, daß die Struktur der Kristallite den Langperiodenreflex verursacht, wird gestützt durch den Versuch mit gewalzten Perlonborsten mit einkristallähnlicher Struktur. Die Verbreiterung der Kleinwinkelreflexe in Richtung der Schichtlinie ist der Ausdruck für die feinfibrilläre Unterteilung der Fasern. Durchstrahlt man die Schmalseite der Kristallite (parallel zur Walzrichtung), so erhält man den verbreiterten Reflex, durchstrahlt man die Breitseite (senkrecht zur Walzrichtung), so erhält man einen punktförmigen Kleinwinkelreflex. Da die Verbreiterung des Kleinwinkelreflexes mit der Form der Kristallite in Zusammenhang steht, ist der Schluß nahelegend, daß eben diese Kristallite auch die Ursache für den Kleinwinkelreflex sind.

Die Folgerung aus dem meridialen Kleinwinkelreflex, daß die Ordnungsbereiche nur eine geringe Länge aufweisen, wird gestützt durch die Untersuchung von Wallner, der aus der Verschiebung der Lage der Basisinterferenzen von Perlon ebenfalls schloß, daß die Kristallitlänge nur klein ist (etwa $85 \text{ \AA}$).

In letzter Zeit werden auch bei künstlich gesponnenen Zellulosefäden deutliche Kleinwinkelreflexe auf dem Meridian gefunden. Zuerst zeigten Zellulosefäden, die kurze Zeit auf 200° C in Wasser erhitzt worden waren, Meridianinterferenzen von $165\text{--}200 \text{ \AA}$. Dann wurde auch gefunden, daß nach hydrolytischem Abbau sehr deutliche Kleinwinkelinterferenzen auftraten. Schließlich wurde beobachtet, daß selbst ohne Nachbehandlung Zellulosefäden einen schwachen, aber deutlichen Kleinwinkelreflex mit $d = 150 \text{ \AA}$ zeigen, wenn sie mit Wasser gequollen untersucht werden.

Aus diesen Beobachtungen wurde die Anschauung gebildet, daß die künstlichen Zellulosefäden ebenfalls eine Struktur mit periodischem Wechsel von Ordnung und Unordnung besitzen, daß aber normalerweise der Dichteunterschied zu gering ist, um einen Röntgenreflex zu verursachen. Werden nun bei der Hydrolyse vorzugsweise in den Unordnungsbereichen Zelluloseanteile gelöst, dann entsteht ein größerer Dichteunterschied, der einen deutlichen Kleinwinkelreflex zur Folge hat. Offenbar bildet sich bei der Quellung in Wasser auch ohne Behandlung der Fäden bereits ein ausreichender Dichteunterschied aus, um einen schwachen Reflex zu verursachen.

Bei hochorientierten Zellulosefäden (Fortisan und Fiber G) konnte die Überlagerung eines breiten Reflexes (etwa $70 \text{ \AA}$) auf dem kontinuierlichen Abfall der äquatorialen Kleinwinkelstreuung auch mit der Kammer mit Lochblende bei Verwendung gefilterter Röntgenstrahlung nachgewiesen werden. Die Röntgenkammer mit 200 und 400 mm Filmabstand zur Aufnahme der Kleinwinkelreflexe wird an Hand einer Abbildung beschrieben.

Schrifttum

- 1) Hess, K. und H. Kiessig, Z. phys. Chem. (A) **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, 10 (1953).
- 2) Kiessig, H., Kolloid-Z. **98**, 213 (1942).
- 3) Zahn, H., Melliand Textilber. **32**, 534 (1951). – Zahn, H. und U. Winter, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952).
- 4) Kratky, O., Kolloid-Z. **144**, 110 (1955).
- 5) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).
- 6) Wallner, L. G., Monatsh. **79**, 87 (1948); **79**, 279 (1948).
- 7) Kiessig, H., Physikalische Verhandlungen **5**, 87 (1954).
- 8) Heikens, D., P. H. Hermans und A. Weidinger, Nature **170**, 369 (1952).
- 9) Heikens, D., P. H. Hermans, P. F. van Velden und A. Weidinger, J. Polymer Sci. **11**, 433 (1953). – Hermans, P. H. und A. Weidinger, Makromol. Chem. **13**, 30 (1954).
- 10) Heyn, J., Nature **172**, 1000 (1953); Textile Res. J. **23**, 782 (1953); J. Appl. Phys. **26**, 519 (1955); J. Appl. Phys. **26**, 1113 (1955).
- 11) Hermans, P. H. und A. Weidinger, J. Polymer Sci. **14**, 405 (1954).
- 12) Clark und Parker, Science **85**, 203 (1937). – Clark, G. L., Applied X-Ray, S. 627 (New York and London 1940).
- 13) Hess, K. und H. Mahl, Naturwiss. **41**, 86 (1954). – Hess, K., Physikal. Verh. **5**, 87 (1954).
- 14) Kratky, O. und A. Sekora, Z. Naturforschg. **9b**, 505 (1954).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die Priorität. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der deutlich (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

Veränderung des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren mit der Verstreckung (Auswirkung äußerer Weichmachung)

Von F. H. Müller, F. Krum und K. Huf

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. April 1957)

Die Gestalt des dielektrischen (und damit auch des mechanischen) Spektrums einer Substanz zeigt im allgemeinen mehr oder weniger starke Veränderungen mit der Verstreckung. Sowohl die Temperaturlage als auch die Höhe der Maxima vom Verlustwinkel als Funktion der Temperatur können sich verändern. Daneben tritt auch eine Änderung in der Verschmierung der Relaxationsstellen auf. Vor allem aber gibt es Fälle, bei denen im verstreckten Zustand zusätzlich zu den schon im unverstreckten Zustand vorhandenen Relaxationsmechanismen sich neue in Gestalt erst entstehender Maxima zeigen (1).

Diese Beobachtungen, die gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen und für amorphe wie partiell kristalline Hochpolymere gelten, wurden bisher an reinen Polymerisaten und an Copolymeren festgestellt.

Es war die Frage, ob auch Verlustwinkel-Maxima, die zu einem beigemischten Weichmacher gehören, sich mit der Verstreckung des Hochpolymeren verändern.

Als Testsystem diente uns das von vorangehenden Messungen in allen Einzelheiten gut bekannte System Polystyrol-Benzylbenzoat. Im folgenden sei ein erstes Ergebnis an diesem System mitgeteilt. Die Kurven für 1, 10 und 100 kHz sind in Abb. 1 wiedergegeben. Das vorhandene Hauptmaximum bei etwa -5° bis $+15^\circ$ entspricht dem durch den Weichmacher verursachten Verlustwinkelmaximum. Wie die Auftragung erkennen läßt, tritt keine merkliche Differenz im Verhalten der verstreckten und der unverstreckten Probe auf.

Die Kurven bei 10 und 1 kHz fallen vollständig zusammen, die geringfügigen Abweichungen zwischen den Kurven verstreckt und unverstreckt bei 100 kHz kön-

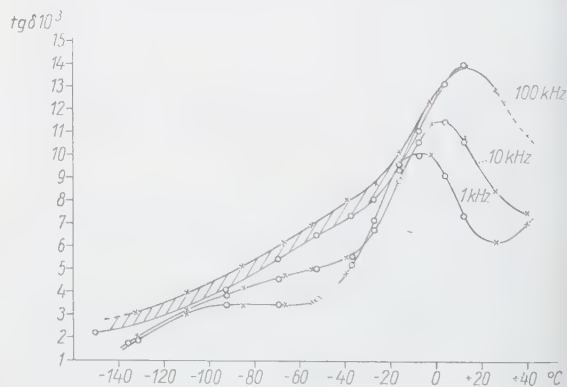


Abb. 1. Temperaturdispersionskurven für Polystyrol mit 16 Grundmol% Benzylbenzoat für 1, 10 und 100 kHz, Kreuze unverstreckt, Kreise verstreckt

nen auf geringfügige Differenzen im Wassergehalt zurückzuführen sein. Wir möchten ihnen vorerst keine Bedeutung zumessen.

Die Messungen zeigen also, daß die Beweglichkeit der Weichmachermoleküle und ihre relative Orientierung im molekularen Netz nicht von einer eventuellen Orientierung der hochmolekularen Ketten beeinflußt wird. Das Gleiche gilt damit natürlich auch für die zugehörigen Aktivierungsgrößen.

In einer kürzlichen Arbeit von H. Luther und W. Stein (2) werden Messungen der Bandenverschiebung im Ultrarot-Spektrum in weichgemachten PVC-Folien, Mischungen mit Dioctyl-Phthalat, derart diskutiert, daß keine spezifische Assoziation stattfinden soll, daß also die frühere Unterscheidung von gebundenem und freiem Weichmacheranteil (3) nicht berechtigt ist. Diese Messungen wurden in einer Dissertation von C. Weisel, Braunschweig 1956, durch eine ausführliche Analyse der dielektrischen Verlustwinkel weiter unterbaut.

Die bei der hier mitgeteilten Untersuchung verwendete Konzentration am Weichmacher liegt nun unter der Konzentrationsgrenze bei der noch freier Weichmacher auftreten soll. Es wäre jedoch nicht zu verstehen, wieso bei Orientierung der Ketten für einen gebundenen Weichmacheranteil keinerlei Beeinflussung der Verlustwinkelage durch Verstreckung auftritt. Das Ergebnis bestätigt also von anderer Seite her die

Schlußweise von Luther und Mitarb., daß die Weichmachermoleküle bei jeder Konzentration in ihrer Lagerung zu den Ketten bis auf die statistische Wechselwirkung als frei zu betrachten sind.

Die Untersuchungen zeigen weiterhin, daß an Hand von Veränderung des dielektrischen Spektrums bei Verstreckung sich eine neue Möglichkeit zur Unterscheidung von äußerer und innerer Weichmachung ergibt, auch für unbekannte Substanzmischungen, und daß die einem Weichmacher zukommenden Maxima auf bisher nicht bekannte Weise, unabhängig von anderen Methoden, identifiziert werden können.

Schrifttum

- 1) Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z. **145**, 157 (1956) und **148**, 83 (1956), ferner Dissertation K. Huff (Marburg/Lahn, Juli 1956), Kolloid-Z. (im Druck); erste Mitteilung zu dem Effekt: Vortrag F. H. Müller XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie (Zürich Juli 1955).
- 2) Luther, H. und W. Stein, Z. Elektrochem. **60**, 1115 (1956).
- 3) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Norges Tekniske Høgskole, Trondheim (Norwegen)

Über Gleichgewichte und Struktur des flüssigen Schwefels

Von O. Skjerven

(Eingegangen am 18. März 1957)

Die Theorie der unverzweigten Schwefelketten und -ringe, auch als die Fosssche Theorie (1) bekannt, scheint innerhalb der festen Phase, sowie für kleine Moleküle, die durch Heterogruppen stabilisiert sind, übereinzustimmen. – Dagegen hat man in der flüssigen Phase des reinen Schwefels viele Anomalien bewiesen, die mit dieser Theorie nicht übereinstimmen. Aus Gees' Arbeiten (2) kann man z. B. schließen, daß sowohl Inhaltskurven als auch Kettenlängen bei 160°C große Diskontinuitäten aufweisen müßten, um den Viskositätssprung hier erklären zu können.

Vorläufige Untersuchungen des Verf. haben im Gegenteil die Kontinuität der experimentellen Inhaltskurven bestätigt, sowie den Absatz der Dichtekurve [Kellas (3)] zwischen 160 und 180° bewiesen.

Für die Reaktion $S_2(\text{liq}) = 2 S_8(\text{liq})$ hat er

$$\Delta G \approx 1900 - 3,6 T \frac{\text{cal}}{\text{g Atom}}$$

berechnet.

Er hat versucht, eine generelle Theorie für flüssigen Schwefel zu entwickeln, und zwar:

Die Hauptkomponente des zähflüssigen Schwefels, der S_7 genannt (nicht mit älteren Definitionen zu verwechseln!) ist eine innere chemische Verbindung von S_2 -, S_8 - und $S_{\mu\mu}$ -Gruppen (d. h. S_8 -Kettendiradikale). Das S_7 -Molekül ist in der Abbildung angedeutet:



Hierbei stellen o = S_8 -Gruppen, 0 = S_2 -Gruppen, bzw. freie S_2 -Moleküle, und die schrägen Linien = $S_{\mu\mu}$ -Gruppen (also keine Bindungen!) dar. In jedem der beiden Reihen des S_{32} -Segments gibt es Platz für 2 freie S_2 -Oktogone, und an der Segmentflanke kann die mono-

molekulare Hülle mit 8 Oktogonen aufgefüllt werden. Diese Hülle ist bei 160° eben aufgefüllt, und bei 180° sind nur die rund 4 Oktogone für jedes Segment eben zurückgeblieben; dies entspricht 12,5 bzw. 25% S_{μ} . Vom S_7 hat man hier abgesehen. – Das S_7 -Molekül hat rund 7 S_{32} -Segmente (= S_{224}). Dies stimmt mit

1. dem S_7 -Inhalt 3,6 (4,—)%, der Tangente der Inhaltskurve nach Aten (3) gemäß;
2. der Löslichkeitskurve des H_2S nach Fanelli (3) und
3. Meyer und Gos (4) 112-atomige Perioden (= 8×14) des S_{μ} überien.

Abschrecken des S_7 verursacht einen schnellen, exothermen Übergang desselben in $S_{\mu} + S_2 + S_8$, und zwar quantitativ binnen 24 Stdn.

Für weitere Assoziationen des S_7 wurden keine Beweise gefunden; die Assoziationsbindungen müßten dann viel schwächer als diejenigen der H_2S -Addition sein.

Die Anomalien der Inhaltskurven, von kleineren Ungenauigkeiten – hauptsächlich oberhalb 200°C – abgesehen, sind hier dadurch erklärt, daß im flüssigen Schwefel ein seltenes System simultaner Gleichgewichte vorliegt. Die Arbeitshypothese unten behandelt die Bindungen.

Die abnorme Löslichkeitskurve des H_2S ist dadurch erklärt, daß die S_8 -Gruppen durch H_2S ersetzt werden können, nicht dagegen die S_2 -Gruppen, die wesentlich stärker als die S_8 -Gruppen verknüpft sein müssen. Letzteres geht auch gemäß der S_7 -Inhaltskurve hervor.

Die Anomalien der Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität werden hier als Nicht-additivitäten wegen Unterschreitungen der monomolekularen Hüllen erklärt; siehe oben. – Steife und Dimensionen der Segmente stehen hierbei mit dem großen Viskositätssprung im innigen Zusammenhang. – Man

muß annehmen, daß die obere Asymptote ($\log \eta / \frac{1}{T}$) der Viskosität eines hypothetischen, reinen S_γ entspricht, mit einem $\Delta H_{vis} \approx 22,3 \text{ kcal}$, $\Delta S_{vis} \approx 32,2 \text{ cal/Grad}$ und $n \approx 3$, (sehr grobe Zickzackform der Moleküle).

Verschiedene Beimischungen, z. B. von Jod, geben dieselbe Asymptote. Weitere Assoz. siehe oben.

Es sind keine Daten gefunden, die dieser Theorie widersprechen.

Folgende Momente sind als Vorschläge zur Arbeitshypothese aufzufassen: Resonanzähnliche Effekte müssen anomale, die Polymerisation ermöglichende Bindungsarten stabilisieren, wobei der Gehalt an „Charakter von Doppelbindung“ wahrscheinlich oberhalb der Stabilität ($\varphi = 120^\circ$) der Hexagon-Anknüpfung, aber innerhalb derjenigen der Oktogone ($\varphi = 135^\circ$) (ca. 30–70%?) erhöht werden sollte. Dies würde auch ein leichtverständlicher Beitrag zur Abwesenheit des S_β im natürlichen Schwefel sein. – Es besteht die Möglichkeit, daß S_γ in 2 tautomeren Formen, $S_{\gamma A}$ und $S_{\gamma B}$, existieren kann. Letzteres, die Hochtemperaturform, muß freie Endvalenzen aufweisen, für die A-Form dagegen ist dies nicht notwendig. Diese beiden Formen könnten auch als ein

hypothetisches Resonanzpaar aufgefaßt werden, mit Möglichkeiten – vielleicht am größten bei ortho-Anknüpfung – für sehr große Resonanzenergie. Vergleiche die elastischen Eigenschaften des Schwefels. Effekte weiterer Assoz. sind vorläufig unsicher. Siehe oben.

Schrifttum

- 1) Foss, Acta Ch. Scand. **4**, 404 (1950).
 - 2) Gee, Trans. Faraday Soc. **48**, 515–526 (1952).
 - 3) Tuller u. a., The Sulphur Data book (New York 1954).
 - 4) Meyer und Go, Helv. Ch. Acta, **17**, 1081 (1934); Pauling, Proc. Nat. Ac. Sc. **35**, 495 (1949).
- Monohüllen: Bowden u. a., Nature Nr. 3952, p. 97 (Juli 1945).
- Paramagn.: Gardner und Fraenkel, J. A. C. S. **78**, 3279 (1956).
- Cp: Oelsen und Oelsen, Z. Elektrochem. **60**, 157–162 (1956).
- Kurz-Ketten: Rice, Sparrow und Ditter, J.A.C.S. **75**, 6066, 848 (1953).
- Oktogon-Struktur: Abrahams, Acta Cryst. **811**, 661 (1955).
- S_σ und S_π -Daten: Aten, Z. Phys. Chem. **86**, 1 und **88**, 321 (1914).

Aus dem chemischen Laboratorium der Osaka Universität, Osaka (Japan)

Die Mizellbildung von oberflächenaktiven Substanzen in polaren organischen Lösungsmitteln

(Vorläufige Mitteilung)

Von Naoyasu Sata und Hiroji Sasaki

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1957)

Man hat lange Zeit angenommen, daß nach Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in polaren organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Azeton usw. eine definierte

Mizellbildung oberflächenaktiver Substanzen nicht anzunehmen ist (1). Wir haben jedoch mit unserer Spektralmethode (2) gefunden, daß Cetylpyridiniumchlorid (abgekürzt CPC) in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Propanol usw. eine ausgesprochene Mizellbildung erkennen läßt, genau so wie es in Wasser, Chloroform oder in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff*) bekannt ist.

Abb. 1 ist die Absorptionskurve von CPC in Äthanol mit variierenden Konzentrationen. An dem Verschieben und der Formänderung der Kurven mit zunehmender Konzentration kann man sofort erkennen, daß dabei Mizellbildung (Assoziation gelöster CPC) bei bestimmten CPC-Konzentrationen stattfindet.

Abb. 2 gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsintensität bei 259 m μ von CPC in verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen acht Tage nach Herstellung der Lösung, wieder.

CPC ist leicht löslich in Chloroform, iso-Propanol, Äthanol und in Wasser. Aus den Krümmungspunkten der Kurve kann man die kritische Mizellkonzentration (abgekürzt CM) von CPC in diesen guten Lösungsmitteln zu etwa 10^{-3} M/l abschätzen. Hingegen ist in schlechten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser-Äthanol-Gemischen (in diesem Falle ist durch Äthanolzusatz von mehr als 50 Volum-% die Dissoziation von CPC stark behindert, und für undissoziierte CPC-Moleküle wirkt Wasser nicht mehr als ein gutes Lösungsmittel) der Kurventeil für den verdünnten Konzentrationsbereich bedeutend zur Abzisse geneigt,

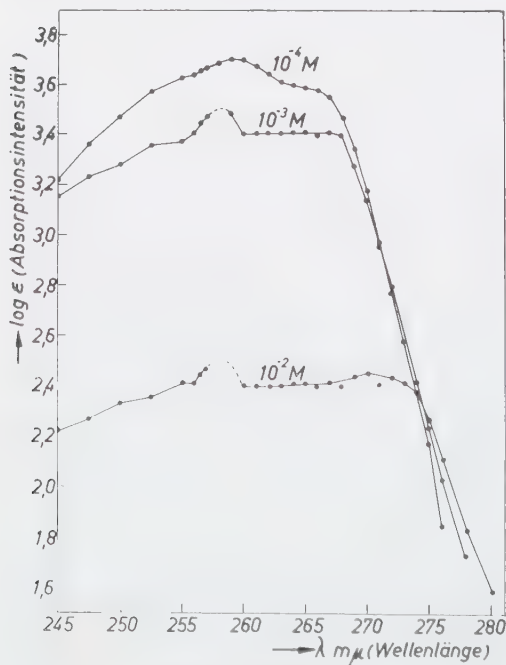


Abb. 1. Siehe Text

*) Da CPC in Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich ist, wurde es unter Erwärmung gelöst und die Messung vor dem Ausscheiden des CPC durchgeführt.

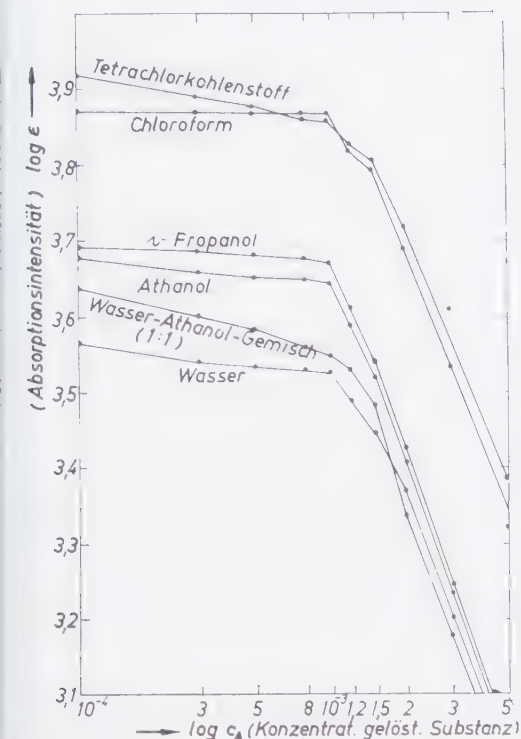


Abb. 2. Siehe Text

oraus man sieht, daß Mizellbildung auch für CPC in diesem schlechten Lösungsmittel schon bei erstaunlich geringen Konzentrationen beginnt. Der deutliche Knick in der Nähe 10^{-3} M/l läßt erkennen, wo die Mizellbildung tatsächlich beginnt.

In Abb. 3 sind die Absorptionsintensitäts-Konzentrationskurven von Azobenzol (abgekürzt AB), CPC und Natrium-Benzosulfonat (abgekürzt NBS) bei 20 μ , 259 μ und 269 μ zusammengestellt.

Aus Vergleich von Abb. 2 und Abb. 3 wird besonders deutlich, daß die wirkliche CMC nur von der Natur der mizellbildenden Substanzen abhängig ist und kaum von

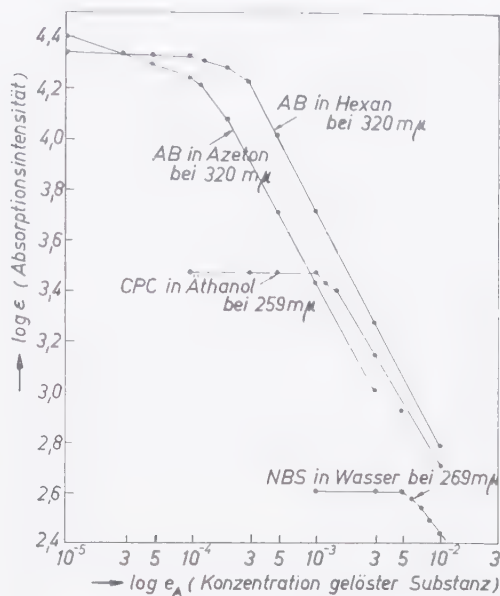


Abb. 3. Siehe Text

der des Lösungsmittels beeinflusst wird. Wir erhalten also als CMC von NBS die Konzentration 5×10^{-3} M/l.

Die Lösungserscheinung wasserunlöslicher Substanzen (z. B. Kohlenwasserstoff oder Farbstoff) durch Zusatz von NBS wurde manchmal „Hydrotropie“ genannt (3). Durch unseren Versuch aber ist festgestellt, daß NBS auch Mizellen in Wasser bildet. Wenigstens im Falle von NBS muß man daher sagen, daß „Hydrotropie“ nicht anderes als eine Art Solubilisierung ist (4).

Schrifttum

- 1) Ralston, A. W. und D. N. Eggenberger, J. Phys. Chem. **52**, 1494 (1948); A. F. H. Ward, Proc. Roy. Soc. A **176**, 412 (1940).
- 2) IInd International Congress of Surface Activity (London, April 1957).
- 3) Neuberg, C., Biochem. Z. **76**, 107 (1916).
- 4) Winsor, P. A., Trans. Faraday Soc. **44**, 376, 382, 387, 390 (1948); H. B. Klevens, Chem. Rev. **47**, 1 (1950).

Buchbesprechungen

Fasern aus synthetischen Hochpolymeren. Fachkonferenz anlässlich der Jahrestagung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 18. 3. – 2. 4. 1955. 182 Seiten mit 90 Abbildungen. Berlin 1956, Akademie-Verlag. Preis: geb. DM 20.

Der Band enthält den vollen Wortlaut der öffentlichen Sitzung mit der Begrüßungsansprache des Vize-Präsidenten, den Berichten des Präsidenten und Sekretärs und den öffentlichen Vorträgen der Herren Mothes über „Die Wurzel der Pflanze, eine chemische Werkstatt besonderer Art“ und Steinitz über „Lied und Märchen als Stimme des Volkes“, sowie die Fachkonferenz über das Thema „Fasern aus synthetischen Hochpolymeren.“

Über die öffentliche Sitzung ist hier nichts zu sagen. Der Vortrag von Mothes über die Wurzel der Pflanze gibt Einblicke u. a. auch in Arbeiten,

die im Institut für Kulturpflanzenforschung durchgeführt wurden.

Die Fachkonferenz über synthetische Fasern wird wesentlich getragen vom Institut für Faserforschung in Teltow-Seehof. Nach den Begrüßungsworten durch den Direktor des Institutes, Prof. Dr. Erich Correns, folgen Vorträge von Wichterle-Prag, V. V. Koršak-UdSSR, A. Matthes-Wolfen, W. Griehl-Teltow, K. Edelmann-Teltow, H. Ludwig-Schwarza, F. Moll-Schkoppau, A. Hundyar-Teltow, Mierko Hruby-Brünn, H. Böhringer-Schwarza.

Im Vordergrund steht die Behandlung der Polyamide, insbesondere des Reaktionsmechanismus sowie der Frage der Molekulargewichtsverteilung und der Auswirkung der polymerhomologen Verteilungsbreite; letztere wird an Polyacrylnitril-Fasern

diskutiert. Über technische Erfahrung bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyacrylnitril für Spinnzwecke, ferner über die Fasern der Trelongruppe sowie über allgemeine textile Analyse bei verschiedensten synthetischen Fasern berichten weitere Vorträge. Besonderes Interesse beansprucht die Diskussion der wärmetechnischen Grundlagen des Streckprozesses von Hruby, in dem auch die aus der Verformungsarbeit gebildete Wärme diskutiert wird. Hier waren allerdings dem Verfasser die Arbeiten bei der ICI, sowie die aus dem Arbeitskreis des Ref. nicht bekannt.

Die Vorträge geben einen Einblick in die in der Ostzone geleistete wissenschaftliche Arbeit, sowie in manche Arbeitszweige mit im Westen schwer zugänglicher Literatur (z. B. Vortrag Koršak). Die Diskussion zeigt leider, daß keine Beteiligung des Westens an der Sitzung stattfand.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Technologie und Chemie der synthetischen Fasern aus Polyamiden. Von H. Klare-Kleinmachnow. 252 Seiten mit 60 Abbildungen und 44 Diagrammen (Berlin 1954, Verlag Technik). Preis: geb. DM 23,—.

Der Verfasser, stellvertretender Direktor des Institutes für Faserforschung der deutschen Akademie der Wissenschaften, das aus dem während des 2. Weltkrieges entstandenen Forschungsinstitut des deutschen Zellwollrings in Teltow-Berlin hervorgegangen ist, behandelt im vorliegenden Buch insbesondere die technologischen Fragen der Polyamidfasern. Der Fragenkomplex des Physikalischen und Textilien ist bewußt kurz gehalten.

Die Verspinnung des Polyamids erfolgt im wesentlichen aus der Schmelze. Der fertige Faden erhält seine hochwertigen Eigenschaften erst durch das nachträgliche sogenannte Kaltverstrecken. Die technische Durchführung dieses Prozesses erfordert sehr viel Erfahrung, über die bisher nach Kenntnis des Ref. noch nicht in derartiger Ausführlichkeit berichtet worden ist. Nicht nur die im Buch mitbehandelte Acryl-Nitrilfaser wird in gleicher Weise gewonnen, auch andere neue Fasertypen wie das Terylen werden so verarbeitet. Wenn gleich beim Polyamid noch besondere Schwierigkeiten auftreten, indem beim Aufschmelzen Rückreaktionen auftreten können, die den Ablauf des Verspinnens und die Güte des Erzeugnisses beeinflussen, so ist doch die Polyamidverspinnung ein Modellfall des modernen Schmelzspinnverfahrens.

Man wird dem Verfasser dankbar sein, gerade die technologischen Einzelheiten, über die man sich teilweise nur aus der Patentliteratur informieren kann, in dieser zusammenfassenden Weise dargestellt zu haben.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Gummi chemikalien. Von J. van Alphen, W. J. K. Schönlaue und M. van den Tempel-Delft. X, 164 Seiten (Stuttgart 1956, Berliner Union GmbH.). Preis: geb. DM 18,—.

Das Vorwort, geschrieben von R. Houwink, beginnt mit den folgenden Worten: „Dieses Buch wurde geschaffen, um den seit langer Zeit bestehenden Bedarf nach einem einfachen und leicht verständlichen Führer durch das umfangreiche und sich rasch ausdehnende Gebiet spezieller Hilfsstoffe zu befriedigen, die gegenwärtig in der Gummiindustrie verwendet werden.“

Es ist allgemein bekannt, daß ein und derselbe Stoff häufig durch verschiedene Markennamen bezeichnet wird, die sowohl in der technischen als in der wissenschaftlichen Kautschukliteratur in ständigem Gebrauch sind. Der Zweck dieses Buches ist es, die chemische Bezeichnung eines jeden Stoffes – soweit möglich – anzugeben und dazu die Markennamen in den einzelnen Ländern sowie die Herstellerfirmen zu nennen.“

Nicht nur in der Gummiindustrie, auch in anderen Industrien besteht nach Meinung des Ref. eine analoge Situation, z. B. in der Kunststoffindustrie. Man kann die vorliegende Zusammenstellung als den Modellfall einer Art von Schlüssel betrachten, der die durch Markenbezeichnungen und teilweise auch Patentfragen entstandene Geheimsprache von Rezepten aufzulösen gestattet. Wissenschaftlicher Fortschritt ist nur bei voller Klarheit der Verständigung möglich. (Aus diesem Grunde war der Weg von der Alchemie und ihrer Geheimsprache zur Chemie auch so schwer.) Im Falle der Kunststoffe aber kann die Geheimsprache der Markenbezeichnung auch in der Praxis Schwierigkeiten mit sich bringen, wohingegen die chemische Bezeichnung von vornherein die Grenzen singemäßer Anwendbarkeit und Behandlung des betreffenden Kunststoffes erkennen lassen würde. Von diesem Gesichtspunkt aus kommt dem vorliegenden Buch als Modellfall allgemeinere Bedeutung zu.

Das Buch ist zweisprachig geschrieben, deutsch und englisch. Es enthält Firmennamen neben vollständigen Firmenschriften, die Markenbezeichnungen und ihre kurze chemische und physikalische Kennzeichnung. Entsprechend den Kautschukrezepten erfolgt Einteilung in: Beschleuniger, Aktivatoren, Alterungsschutzmittel, Treibmittel, Mastiziermittel, Verzögerer, Vulkanisationsmittel.

Die Ruße sind kurz aufgeführt, Füllstoffe, Weichmacher, Versteifungsmittel, Farbstoffe, Faktisse und Parfümierungsmittel wurden fortgelassen. Aufgenommen sind dagegen auch die nicht mehr markt gängigen Produkte, damit auch frühere Rezepte entschlüsselt werden können.

Es ist sehr dankenswert, daß sich die Autoren, Mitglieder der Rubber-Stichting, Delft, die Mühe genommen haben, diese zunächst nur für den internen Gebrauch aufgestellte Sammlung zu ergänzen und allgemein zugänglich zu machen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Chemiker-Kalender. Von H. U. von Vogel unter Mitwirkung von W. Bubam und H. Nahme. Berlin. VII, 560 Seiten mit 6 Abbildungen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Springer Verlag.) Preis: geb. DM 19,80.

Der Wissensstoff wächst laufend und sehr rasch. Damit werden auch die Tabellenwerke immer kompender. Um so wichtiger ist es, durch entsprechende straffe Auswahl und Beschränkung kleinere und dem Stand der Dinge doch angepaßte Tabellenwerke, d. h. wirkliche Taschenbücher zu schaffen, bzw. solche kleinere praktische Nachschlagebücher wie den Chemiker-Kalender in ihrem Bestand zu erhalten.

Nach langer Pause – seit 1939 – liegt nun der „Chemiker-Kalender“, das von allen Fachgenossen seinerzeit mit Recht geschätzte Hilfsbuch, wieder vor. Das Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans/Lax, bei seinem Erscheinen zunächst zugleich als Ersatz des Chemiker-Kalenders ge-

acht, erweist sich für viele Zwecke, für die der Chemiker-Kalender das Richtige darstellte, doch schon als zu umfangreich. So unentbehrlich und richtig der „D'Ans/Lax“ in der Praxis, besonders im Labor ist, so ist es eines derjenigen „Taschenbücher“, die im eigentlichen Sinne, im Gegensatz zu dem hier besprochenen Buche, keine Taschenbücher mehr sind.

Straffung der Tabellen, Beschränkung auf das Wesentliche neben Überarbeitung der physikalischen Kapitel und der thermodynamischen Tabellen hat es ermöglicht, das bewährte und beliebte wirkliche Taschenbuch, den Chemiker-Kalender, in sehr knapper Form neu erstehen zu lassen. Herausgeber und Verlag gebührt hierfür Anerkennung und Dank.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Baldwin, E.-Cambridge: **Biochemie**. Einführung in ihre Dynamik. Nach der 2. englischen Auflage übersetzt von Olga Westphal, Otto Westphal und H. Grünwald. 356 Seiten mit 43 Abb. (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 26,40.

Chintschin, A. H.-Moskau: **Mathematische Grundlagen der Quantenstatistik**. VI. 200 Seiten (Berlin 1956, Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 21,—.

Freund, H.-Wetzlar (Herausgeber): **Handbuch der Mikroskopie in der Technik**. Band 1, Teil 1: **Allgemeines Instrumenten-**

tarium der Durchlichtmikroskopie. XXIV, 711 Seiten mit 288 Abb., 18 Tab., 5 Tafeln mit 35 Mikrofarbaufnahmen (Frankfurt a. M. 1957, Umschau-Verlag). Preis: geb. DM 94,—

Fuchs, O.-Konstanz: **Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik** (Grundlagen der chemischen Technik, Band 22). 496 Seiten mit 98 Abb. (Aarau und Frankfurt a. M. 1957, Verlag H. R. Sauerländer & Co.). Preis: geb. DM 37,—.

Führer durch die technische Literatur. 44. Ausgabe 1957. 230 Seiten (Hannover 1957, Fr. Weidemanns Buchhandlung H. Witt). Kostenlos.

Gmelin's **Handbuch der anorganischen Chemie**. 8. Auflage (Weinheim 1957, Verlag Chemie). **System-Nr. 28: Calcium**. Teil A, Lfg. 2. XII, 420 Seiten mit 29 Abb. Preis: kart. DM 232,—. **System-Nr. 68: Platin**. Teil D. LIV, 638 Seiten mit 25 Abb. Preis: kart. DM 370,—.

Guggenheim, E. A.-Reading: **Thermodynamics**. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists. 3. Auflage. XXII, 476 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Amsterdam 1957, North-Holland Publishing Company). Preis: geb. hfl 34,—.

Nodelman, H. M. und F. W. Smith-Brooklyn, N. Y.: **Mathematics for Electronics with Applications**. X. 391 Seiten mit zahlr. Abb. (New York-Toronto-London 1956, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: geb. £ 2.12.6.

Raff, R. A. V. und B. J. Allison-Pittsburgh, Penna.: **Polyethylene** (High Polymers Vol. XI). XI, 551 Seiten mit 228 Abb. und 122 Tab. (New York 1956, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. \$ 16,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Pao, Y.-H. (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Abhängigkeit der Eigenviskosität verdünnter Lösungen von Makromolekülen vom Geschwindigkeitsgradienten**. (J. Chem. Phys. 25, 1294-1295, 1956.)

Die Eigen(= intrinsic)-Viskosität verdünnter Lösungen nimmt mit dem Geschwindigkeitsgradienten ab. Es werden die Gründe für die Discrepanzen zwischen den Ergebnissen einiger theoretischer Behandlungen dieser Erscheinung aufzeigt und einige Ergebnisse des Autors an Polymerlösungen erwähnt.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Peaker, F. W. (Chem. Dept., Univ. of Birmingham, Birmingham 15, England). **Lichtstreuungseigenschaften einer isotaktischen polymeren Lösung**. (J. Polymer Sci. 22, 25-30, 1956.)

Polystyrol von isotaktischem Charakter mit nem Schmelzpunkt von 221° und 40% Kristallinitätsgrad im festen Zustand kann in Toluol bei 30° teilweise aufgelöst werden. Lichtstreuungsmessungen am löslichen Teil zeigen, daß die Substanz das hohe Gewichtsmittel-Molekulargewicht von $8,93 \cdot 10^6$ besitzt. Die Dimensionen des Moleküls stimmen mit den aus der theoretischen Behandlung der polydispersen Zufallsknäuelung abgeleiteten überein, und der 2. Virialkoeffizient besitzt die erwartete Größenordnung.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Jellinek, H. H. (Snow, Ice and Permafrost Res. Establishment, Corps of Eng., U.S. Army, Wilmette, Ill., USA). **Abbau von Molekülen mit langen Ketten durch Ultraschallwellen**. VII. **Einfluß von Viskosität und Oberflächenspannung auf die Hohlraumbildung**. (J. Polymer Sci. 22, 149 bis 152, 1956.)

Die Auswirkungen von Viskosität und Oberflächenspannung auf die Viskositätsbildungsgeschwindigkeit eines gasgefüllten Hohlraumes, der in einer Ultraschallwellen ausgesetzten Flüssigkeit zusammenbricht, wurden berechnet.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Kawai, T. (Laboratory of Textile Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan). **Der Einfluß der Segmentgröße auf die thermodynamischen Eigenschaften der Lösungen polymerer Substanzen**. (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 560-567, 1956.)

Die statistische Mechanik liefert Theorien für die Lösungen polymerer Stoffe, die nicht vollständig im Einklang stehen mit den thermodynamischen Daten. Neuere Messungen ergaben, daß die Lösungsentropien für ein gegebenes Polymeres in verschiedenen Lösungsmitteln stark voneinander abweichen und daß ihre Werte viel kleiner sind, als nach der gegenwärtigen Theorie zu erwarten wäre. In der vorliegenden Arbeit wird auf Grund der Vorstellungen vom molekularen Aufbau eine Erklärung dieser Phänomene mit Hilfe des Segmentgrößen-Effekts versucht. Es wird eine gute Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Befunden erzielt. Um zufällige Übereinstim-

mungen auszuschließen, sind jedoch noch ausgedehnte Messungen und eine weitere Verbesserung der Theorie vonnöten. Die großen Unterschiede in den Lösungsentropien des gleichen Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln und ihre abnorm niedrigen Werte konnten zumindestens halbquantitativ erklärt werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Breck, D. W., W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed und T. L. Thomas (Research Laboratory of the Linde Air Products Company, A Division of Union Carbide and Carbon Corporation, Tonawanda, N. Y., USA). **Kristalline Zeolithe. I. Die Eigenschaften eines neuen synthetischen Zeolithes, Typ A.** (J. Am. Chem. Soc. 78, 5963–5971, 1956.)

Die Eigenschaften eines neuen Zeolithes, eines hydratisierten, kristallinen Natriumalumosilikates, werden beschrieben, und die Synthesen von 14 neuen Zeolitharten und 6 der 35 bekannten Zeolithe werden angekündigt. Der neue Zeolith Typ A besitzt die Zusammensetzung $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$. Die Kristallstruktur ist kubisch mit $a_0 = 12,32 \text{ \AA}$, und die Raumgruppe ist O_h^1 nach Schoenflies ($\text{Pm } 3m$ nach Hermann-Mauguin). Der Kristall besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk mit Hohlräumen von $14,4 \text{ \AA}$ Durchmesser, die durch kreisförmige Öffnungen von $4,2 \text{ \AA}$ Durchmesser miteinander in Verbindung stehen. Die Entfernung des Kristallwassers hinterläßt einen stabilen kristallinen Festkörper, der intrakristalline miteinander verbundene Hohlräume enthält, die bis zu 45% seines Volumens ausmachen können. Ein Adsorber hoher Kapazität wird dadurch erzeugt. Er adsorbiert Moleküle bestimmter Größe und Gestalt selektiv. Natriumionen, die die intrakristallinen Poren und Hohlräume passieren können, unterliegen in wässriger Lösung einem raschen Kationenaustausch. Ihr Austausch gegen Kalziumionen vergrößert die Poren in solcher Weise, daß unverzweigte Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden können, verzweigte hingegen ausgeschlossen bleiben.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Reed, T. B. und D. W. Breck (Research Laboratory of the Linde Air Products Company, A Division of Union Carbide and Carbon Corporation, Tonawanda, N. Y. USA). **Kristalline Zeolithe. II. Kristallstruktur des synthetischen Zeolithes, Typ A.** (J. Am. Chem. Soc. 78, 5972–5977, 1956.)

Der neue Zeolith, Typ A, ist kubisch mit $a_0 = 12,32 \text{ \AA}$, und seine Röntgendaten sind in Übereinstimmung mit der Raumgruppe $O_h^1\text{-Pm } 3m$. Die Elementarzelle besitzt die Zusammensetzung $\text{Me}_{12/n}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wobei Me ein austauschbares Kation mit der Ladung n darstellt und N zwischen 20 und 30 schwankt. Die Dimension der Elementarzelle variiert etwas beim Austausch eines Kations gegen ein anderes. Das Alumosilikatgerippe besteht aus 24 (Si, Al)- O_4 -Tetraedern, die so zusammengesetzt sind, daß sie 8-gliedrige Säuerstoffringe in den Flächen und verzerrte 6-gliedrige Ringe auf den dreizähligen Achsen bilden. Ein großer Hohlraum mit einem Durchmesser von $11,4 \text{ \AA}$ befindet sich im Zentrum der Zelle und kleinere $6,6\text{-}\text{\AA}$ -Hohlräume liegen in den dreizähligen Achsen. Die wahrscheinlichen Lagen der Kationen in den Lithium-, Natrium-, Thallium- und

Kalziumformen werden angegeben, und die Zusammenhänge zwischen den Adsorber- und Ionenaustauschereigenschaften des Zeolithes Typ A mit seiner Struktur werden erörtert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bogdanović, P., S. Maričić u. M. Vidan (Institut za Lake Metale, Zagreb, Jugoslavien). **Die Kinetik der Bildung von Aluminiumhydroxy durch Impfung von Natriumaluminatlösungen mit Hydrargillitkristallen. IV. Über die „Kontakt-Interkristallisation“.** (Croatica Chemica Acta, 28, 155–162, 1956.)

Es wird gezeigt, daß die Zusammenlagerung kleiner Partikel in diesem System durch den Kontakt mit Kristalliten bewirkt wird. Dieser sehr schnell ablaufende Mechanismus ist nicht mit einer meßbaren Ausscheidung einer neuen festen Phase aus der Lösung verbunden. Es wird der Name „Kontakt-Interkristallisation“ dafür vorgeschlagen. Die am besten geeignete Methode zur Auswertung der Resultate für die Gewichts-Größenverteilung wird diskutiert. Eine Methode zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Kristallisationsmechanismen wird vorgeschlagen, und einige Anregungen für ihre praktische Anwendung gegeben.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Overberger, C. G. und A. Lebovits (Dep. of Chemistry, Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn). **Die Herstellung von p-Vinylphenyl-thioacetat, seinen Polymeren, Mischpolymeren und Hydrolyseprodukten. Wasserlösliche Sulfhydrylgruppen enthaltende Mischpolymere.** (J. Am. Chem. Soc. 78, 4792–4797, 1956.)

p-Vinylphenylthioacetat, dessen Herstellung aus Aminoacetophenon eingehend beschrieben wird, wurde unter Verwendung von Azo-bis-isobutyronitril als Initiator allein oder mit Methacrylsäuremethylester polymerisiert. Durch Hydrolyse der Polymeren entstanden Poly-p-thiolstyrole, die in Alkalien löslich sind und aus dieser Lösung durch Säuren oder durch Oxydationsmittel ausgefällt werden. Das hydrolysierte Mischpolymerisat kann Urease reaktivieren, die vorher durch Oxydation desaktiviert worden war.

A. Giller (Wiesbaden)

Kern, W., Th. Hucke, R. Holländer und R. Schneider (Org.-chem. Inst. der Universität Mainz). **Über Hydrazide von Polyacrylsäuren. I. Mitt. Darstellung und Eigenschaften der Polyacrylsäurehydrazide.** (Makromol. Chem. 22, 31 bis 38, 1957.)

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Polyacrylsäureester entstehen Polyacrylsäurehydrazide (PAH). Wenn das Hydrazinhydrat in großen Überschuß eingesetzt wird, erhält man lösliche Produkte, die leicht in unlösliche Polyacrylsäurehydrazide übergehen können. Die PAH reduzieren stark und geben die gleichen Reaktionen wie die niedermolekularen Hydrazide. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen explosive makromolekulare Azide. Mit Aldehyden und Ketonen entstehen Polyacrylsäurehydrazon.

A. Giller (Wiesbaden)

Kern, W., Th. Hucke, R. Holländer und R. Schneider (Org.-chem. Inst. der Universität Mainz). **Über Hydrazide von Polyacrylsäuren.**

L. Mitt. Darstellung und Eigenschaften von Polyacrylsäurehydrazonen. (Makromol. Chem. 22, 39 bis 46, 1957.)

Polyacrylsäurehydrazide bilden mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden und Ketonen die entsprechenden Hydrazone, deren Darstellung und Eigenschaften beschrieben werden. Wie Untersuchungen über die Zusammensetzung der makromolekularen Hydrazone ergaben, verbleiben in den Hydrazonen stets noch unveränderte Hydrazidgruppen.
A. Giller (Wiesbaden)

Henglein, F. A., R. Lang und L. Schmaack (Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe). **Über Organo-Hetero-Polyäureanhydride.** (Makromol. Chem. 22, 103–114, 1957.)

Es werden Umsetzungen von Dimethyldithioxysilan mit Zinnacetat und mit Diisobutylacetoxystannan beschrieben. Unter Abspaltung von Äthylacetat entstehen hierbei Zinnsilikone. Aus Bortriacetat und Phosphor- bzw. Phosphonäureäthylestern wurden in entsprechender Weise Heteropolysäureanhydride von hochmolekularer Struktur dargestellt.
A. Giller (Wiesbaden)

f) Biologie und Medizin

Hough, L. und J. B. Pridham (Department of Organic Chemistry, University, Bristol 8, England). **Der Einbau von C-14 in Pflanzenpolysaccharide.** (Nature 177, 1039, 1956.)

Es wurden 4 reife Triebe eines Pflaumenbaumes mit je 4–6 Blättern und 2 Früchten in einer $^{14}\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphäre photosynthetisieren gelassen. Dann wurden sämtliche Polysaccharide der Blätter und die wasserlöslichen Polysaccharide des Fruchtfleisches isoliert und zu Monosacchariden hydrolysiert. Alle Monosaccharide waren mit ^{14}C markiert.
W. Stamm (Basel)

Karush, F. (Department of Pediatrics, School of Medicine, University of Pennsylvania and the Children's Hospital of Philadelphia). **Die Wechselwirkung gereinigter Antikörper mit optisch isomeren Haptene.** (J. Am. Chem. Assoc. 78, 5519 bis 5526, 1956.)

Die Arbeit handelt von Reaktionen zwischen Antikörpern, die für die D- und L-Form von Phenyl-(p-Azobenzoyl-amino)-acetat spezifisch sind und den homologen Azofarbstoffen D und L Phenyl-(p-(p-Dimethylaminobenzolazo)-benzoyl-amino)-acetat.

Die Azohapten-Antikörper-Kombination wurde mit der Gleichgewichtsdialyse bei zwei Temperaturen untersucht. Der Hemmeffekt mehrerer strukturell verwandter Haptene ist ebenfalls geprüft worden. Die Daten von sechs verschiedenen Antikörperpräparaten erlauben eine sichere Extrapolation ihrer Bindungskurven, die immer einen Wert von $2,0 (\pm 5\%)$ für die Antikörpervalenz ergab. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Kurve ergibt sich, daß S^0 für die Association praktisch Null ist. Die Werte von F^0 der Reaktion liegen für 25°C zwischen $-6,7$ und $-7,8$ Kcal/mol Hapten. Die Bindungskurven demonstrieren die Heterogenität der reaktionsfähigen Zonen der Antikörper hinsichtlich ihrer Affinität für das Azohapten. Diese Heterogenität kann gut durch eine Lausssche Fehlerfunktion in der freien Bindungsenergie beschrieben werden. Der Autor gibt nun den Verlauf der Arbeit Erklärungen über die unter-

schiedlichen thermodynamischen Ergebnisse der Bindung von Azohaptene mit Antikörper einerseits und Serumalbuminen andererseits und der dabei auftretenden verschiedenen spektralen Abweichungen. Das Ergebnis der Hemmungsversuche zeigt, daß die reaktionsfähigen Zonen des Antikörpers wahrscheinlich nicht größer sind, als es zu einem Kontakt mit dem ganzen Azohapten nötig wäre. Ferner zeigen die Ergebnisse, daß die α -Phenylgruppe und die Benzoylaminogruppe, Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom des Azohaptens, 4,4 bzw. 2,4 Kcal zur freien Bindungsenergie beitragen. Die anionische Gruppe trägt maximal 2 Kcal zur freien Bindungsenergie bei.
W. Stamm (Basel)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Sobotka, H. (Department of Chemistry, The Mount Sinai Hospital, New York). **Durchdringbarkeit von molekularen Schichten.** (J. Colloid Sci. 11, 435–444, 1956.)

Bei der Herstellung von Aufbaufilmen durch Übertragen eines auf Wasser gespreiteten gemischten Filmes aus Fettsäure und dem Salz derselben mit einem zweiwertigen Metall auf eine feste Unterlage findet eine Vergrößerung der Fläche um etwa 4% statt. Gewisse Anzeichen sprechen dafür, daß eine Lückenbildung im Film hierfür verantwortlich ist, wobei die Lücken jeder Schicht beim Darüberbringen weiterer Schichten ausgefüllt werden. Die gegenüber dem dreidimensionalen kristallisierten Zustand kleinere Packungsdichte wird auf die im zweidimensionalen Zustand geringere intermolekulare Attraktion zurückgeführt. Sie zeigt sich in Verflüssigungserscheinungen in den Filmen bei Temperaturen, die niedriger sind als die Schmelzpunkte der kristallisierten Substanzen. Weiterhin äußert sich die verminderte Attraktion in der Durchdringbarkeit der einzelnen Moleküllschichten und in auffallend schnellen Platzwechselvorgängen zwischen den Schichten. Hierzu werden einige geometrische Modellvorstellungen entwickelt.
H. Lange (Düsseldorf)

La Mer, V. K. und M. Blank (Department of Chemistry, Columbia University, New York). **Die Überführung von Oberflächenfilmen durch Oberflächenkanäle — geometrische Faktoren.** (J. Colloid Sci. 11, 608–616, 1956.)

Eine mit Wasser benetzbare, zu einem Halbkreis gebogene Rinne wird von oben her mit je einem Ende in zwei niveaugleiche Wasseroberflächen eingetaucht, von denen die eine mit einem gespreiteten monomolekularen Film bedeckt, die andere hingegen leer ist. Der Film wandert dann allmählich durch die Rinne zu der leeren Wasseroberfläche. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist der Differenz der Spreitungsdrucke auf beiden Wasseroberflächen proportional und einem durch die Geometrie der Rinne bedingten Faktor umgekehrt proportional. Die hieraus abgeleiteten quantitativen Gesetzmäßigkeiten für die Überführungsgeschwindigkeit konnten an Filmen von Cyclohexylmyristat experimentell bestätigt werden. Diese Untersuchung wurde im Hinblick auf die von anderen Autoren bereits realisierte Möglichkeit, die Komponenten eines gemischten Filmes durch einen solchen Überführungsprozeß voneinander zu trennen, durchgeführt.
H. Lange (Düsseldorf)

Joly, M. (Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris). **Nicht-Newtonsche Oberflächenviskosität.** (J. Colloid Sci. **11**, 519–531, 1956.)

Die Gesetze der Oberflächenviskosität auf Wasser gespreiteter monomolekularer Filme werden mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen abgeleitet. Da eine Schicht von Wassermolekülen fest an den Film gebunden ist, so setzt sich die freie Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel einer kinetischen Einheit parallel zur Oberfläche aus zwei Anteilen zusammen, nämlich einem für den Film als solchen und einem für die Wasserschicht. Die beiden Anteile ändern sich in entgegengesetztem Sinne mit der Fläche σ pro Molekül. Daher kann die Oberflächenviskosität μ mit zunehmendem σ sowohl steigen als auch fallen. Bei einer Scherung wird die kristallgitterähnliche Struktur des Filmes gestört. Ist die Relaxationszeit genügend groß, so wird μ eine Funktion der Schergeschwindigkeit. Als weitere Folgen der gestörten Struktur treten Oberflächendilatanz und -rheopexie auf. Außerdem können Phasenübergänge im Film durch die Scherung induziert werden. Aus den Beziehungen zwischen Schergeschwindigkeit und Struktur folgt schließlich, daß das rheologische Verhalten eines Filmes von seiner mechanischen Vorbehandlung abhängt.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Bikerman, J. J. (Department of Civil and Sanitary Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts). **Ablaufen einer Flüssigkeit von Oberflächen mit verschiedener Unebenheit.** (J. Colloid Sci. **11**, 299–307, 1956.)

Das Abfließen von Ölfilmen, die an senkrecht aufgehängten Stahlplatten mit verschiedener Oberflächenrauigkeit hafteten, wurde zeitlich verfolgt. Bei den glattesten Platten entsprach der zeitliche Verlauf quantitativ einer einfachen, auf die Newtonsche Viskosität gegründeten Theorie. Bei den Platten mit größeren Unebenheiten (von ca. $0,2 \mu$ an aufwärts) verhielten sich die Ölfilme so, als ob unmittelbar an der Plattenoberfläche eine ruhende Ölschicht existierte, deren Dicke etwa der durchschnittlichen Höhe der Unebenheiten entspricht. Aus diesem Ergebnis wird geschlossen, daß man die Existenz einer ruhenden Flüssigkeitsschicht nicht als Beweis für intermolekulare Kräfte von großer Reichweite ansehen kann. Das Ergebnis unterstützt ferner die Hypothese, daß die elektrokinetischen Effekte durch Oberflächenrauigkeiten vermindert werden. Schließlich wird auf Beziehungen zur Theorie des Klebens hingewiesen sowie auf die Möglichkeit, eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit aus der Geschwindigkeit des Ablaufens von Flüssigkeitsfilmen zu entwickeln.

H. Lange (Düsseldorf)

Hawke, J. G. und A. E. Alexander (School of Applied Chemistry, New South Wales University of Technology, Sydney, Australia). **Oberflächenuntersuchungen mit Antischaummitteln.** (J. Colloid Sci. **11**, 419–427, 1956.)

Die Eigenschaften der auf HCl-haltigem Wasser gespreiteten Oberflächenfilme von langkettigen diazetylierten Piperazinen und Diäthylentriaminen wurden bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Derartige Verbindungen werden zur Schaumverhütung in Dampfkesseln verwendet. Bei höherer Temperatur bilden alle Verbindungen

expandierte Filme, die Piperazine und die Dioleyleverbindung des Diäthylentriamins auch schon bei Zimmertemperatur. Zur Schaumverhütung in Dampfkesseln geeignete Verbindungen sollen auch bei hoher Temperatur möglichst unlösliche, flüssige Oberflächenfilme bilden und eine mäßige Oberflächenaktivität haben, die gerade ausreicht, um suspendierte feste Partikel aus der Oberfläche zu verdrängen. Sie sollen außerdem eine geringe Tendenz zur Adsorption an den festen Partikeln haben, damit sie diese nicht hydrophob machen.

H. Lange (Düsseldorf)

Betts, J. J. und B. A. Pethica (Dept. of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge). **Die Ionisationseigenschaften monomolekularer Schichten schwacher Säuren und Basen.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1581–1589, 1956.)

Das Oberflächenpotential auf Wasser gespreiteter Filme von Stearinsäure und von Nonadecylamin wird als Funktion des pH-Wertes bei konstanter Fläche pro Molekül gemessen. Hieraus werden mit Hilfe von Gleichungen, die auf der Grundlage der Gouy-Theorie abgeleitet sind, die Dissoziationskonstanten des filmbildenden Stoffes berechnet. Sie stimmen angenähert mit denen überein, die bei den entsprechenden kürzerkettigen Verbindungen in wässriger Lösung gefunden wurden. Im Anschluß an diese Untersuchungen werden Versuche anderer Autoren besprochen, den Ionisationsgrad in Oberflächenphasen zu ermitteln.

H. Lange (Düsseldorf)

Cockbain, E. G. (The British Rubber Producers Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England). **Die Adsorption von Serumalbumin und Natriumdodecylsulfat an Emulsionsgrenzflächen.** (J. Colloid Sci. **11**, 575–584, 1946.)

An Emulsionen von *n*-Dekan in wässriger Serumalbuminlösung ohne und mit Zusatz von Natriumdodecylsulfat (NaDS) wurde die Verteilung des Albumins und des NaDS zwischen der Grenzfläche und der wässrigen Phase bestimmt. Bei Abwesenheit von NaDS befindet sich an der Grenzfläche ein adsorbierter monomolekularer Film des Albumins. Der Flächenbedarf pro Aminosäuregruppe stimmt mit demjenigen überein, der für komprimierte gespreitete Filme von Serumalbumin bekannt ist, und ist von der Albuminkonzentration, dem pH-Wert und der Ionenstärke der wässrigen Phase praktisch unabhängig.

Wird NaDS zugesetzt, so findet bei kleinen Konzentrationen eine Komplexbildung zwischen Albumin und NaDS an der Grenzfläche und in der wässrigen Phase statt. Bei größeren NaDS-Konzentrationen wird der Komplex aus der Grenzfläche verdrängt. Die Verdrängung ist vollständig, wenn die Konzentration so groß ist, daß es zur Mizellbildung von NaDS kommt. Diese Konzentration ist jedoch wesentlich größer als die kritische Mizellbildungskonzentration des NaDS bei Abwesenheit von Albumin. Die Differenz wird als der an das Albumin gebundene Anteil betrachtet. Die Dicke des adsorbierten Filmes des Komplexes ist größer als die des reinen Albuminfilmes. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das NaDS einige der Polypeptidketten aus der Ebene der Grenzfläche herausdrängt.

H. Lange (Düsseldorf)

Moelwyn-Hughes, E. A. (Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, England). **Grenzflächenenergien.** (J. Colloid Sci. **11**, 501–507, 1956.)

Die potentielle Energie eines Moleküls in einem bestimmten Abstand von der ebenen Oberfläche einer kondensierten Phase wird berechnet, wobei die Miesche Gleichung für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen als Funktion des Abstandes benutzt wird. Eine ähnliche Berechnung wird für den Fall durchgeführt, daß ein Molekül sich im Mittelpunkt einer halbkugelförmigen Ausbuchtung der Oberfläche befindet. Die Ergebnisse werden mit dem Unterschied der Adsorptionswärmen an ebenen und an rauen Oberflächen in Beziehung gesetzt. Weitere Berechnungen erstrecken sich auf die Schwingungsfrequenz adsorbierter Moleküle, auf die Oberflächenspannung einer Flüssigkeiten und den Koeffizienten der Stefanschen Regel über die molare Oberflächenspannung und die Verdampfungswärme.

H. Lange (Düsseldorf)

Ter Minassian-Saraga, L. (Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris). **Neuere Arbeiten über gespreitete monomolekulare Schichten, Adsorption und Desorption.** (J. Colloid Sci. 11, 398-418, 1956.)

Aus den Schub-Fläche-Diagrammen auf Wasser gespreiteter Filme von Proteinen läßt sich durch Extrapolation auf die Oberflächenkonzentration Null das Molekulargewicht ermitteln. Für Oxyhämoglobin ergibt sich dabei ein Wert, der dem in der Lösung erhaltenen annähernd entspricht.

Sehr verdünnte gasförmige Filme von Myristinsäure haben auf reinem Wasser ein, wenn auch kleines, negatives Oberflächenpotential, welches bei Zugabe von HCl zum Substrat verschwindet. Bei den etwas weniger verdünnten heterogenen Filmen treten bei den mit einer Poloniumelektrode ausgeführten Messungen Störungen auf, die durch die Einwirkung der Elektrode auf den Film bedingt sind.

An Filmen von Laurinsäure konnte die Gültigkeit der Gibbschen Gleichung durch Messungen an gespreiteten und adsorbierten Filmen bestätigt werden.

Die weiteren Betrachtungen zur Desorptions- und Adsorptionsgeschwindigkeit von Filmen entsprechen im wesentlichen einer bereits früher Kolloid-Z. 143, 114, 1955) referierten Arbeit der Verfasserin.

H. Lange (Düsseldorf)

Guastalla, J. (Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris). **Neuere Arbeiten über Oberflächenaktivität, Benetzung und Entzetzung.** (J. Colloid Sci. 11, 623-636, 1956.)

Die Theorie und die Technik von Messungen der Oberflächenspannung und Benetzungsspannung nach der Vertikalplattenmethode von Wilhelmly werden beschrieben. Aus Oberflächenspannungs-konzentrationskurven für wäßrige Lösungen der homologen Reihen der gesättigten Fettsäuren und Alkohole werden die Koeffizienten der Traube-schen Regel ermittelt. Sie haben bei großer Verdünnung für beide Reihen den Wert 2,65, sind also kleiner, als gewöhnlich angenommen wird. Bei größeren Konzentrationen ergeben sich höhere Werte für den Koeffizienten.

Auch auf die Benetzungsspannung von Lösungen der Säuren und Alkohole an festem Paraffin kann die Traube'sche Regel angewandt werden. Bei den Anfangsgliedern der homologen Reihen werden hierbei größere Werte für den Traube-Koeffizienten erhalten als bei der Oberflächenspannung. Mit zunehmender Kettenlänge nähert

sich jedoch der Koeffizient allmählich dem Wert 2,65.

Aus der Geschwindigkeit des Eindringens von Flüssigkeiten, insbesondere Netzmittellösungen, in Kapillaren mit unvollkommen benetzbarer Innenwand werden Aufschlüsse über die dynamische Benetzungsspannung erhalten. Diese unterscheidet sich bei Netzmittellösungen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration von den statischen Werten, was auf eine Ablagerung von Netzmittelmolekülen an der Kapillarenwand und eine verzögerte Nachlieferung aus dem Innern der Lösung an den Meniskus zurückgeführt wird.

Die beim wiederholten Ein- und Austauschen von Glasplättchen in Lösungen kationaktiver Stoffe beobachteten Erscheinungen lassen darauf schließen, daß das Plättchen, welches in der Lösung schon eine gewisse Menge des kationaktiven Stoffes adsorbiert hat, beim Austauschen zusätzlich den an der Flüssigkeitsoberfläche adsorbierten Film mit herauszieht und beim Eintauchen wieder an die Oberfläche abgibt.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Davies, J. T. (Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Tennis Court Road, Cambridge, England). **Eine Oberflächenzustandsgleichung für geladene monomolekulare Schichten.** (J. Colloid Sci. 11, 377-390, 1956.)

Früher abgeleitete Zustandsgleichungen für monomolekulare Filme dissoziierter Substanzen an Grenzflächen Wasser-Öl sind nicht auf Filme an der Grenzfläche Wasser-Luft anwendbar. Das liegt daran, daß in diesem Falle die intermolekularen Attraktionskräfte im Film wirksam sind. Es werden erweiterte Gleichungen abgeleitet, welche diese Attraktion berücksichtigen. Dabei müssen zwei verhältnismäßig scharf voneinander abgegrenzte Gebiete unterschieden werden, nämlich eines für große und eines für kleine Werte der pro langkettiges Ion in der Oberfläche zur Verfügung stehenden Fläche F . Die Gleichungen sind mit früher veröffentlichten Messungen mehrerer Autoren an Filmen von anionaktiven und kationaktiven Substanzen verträglich. Der Eigenflächenbedarf F_0 eines Ions ist bei Filmen löslicher Substanzen, die aus der Lösung adsorbiert sind, größer als bei gespreiteten Filmen oder auch bei adsorbierten Filmen weniger gut löslicher Substanzen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei den löslichen Filmen ein Teil der Kohlenwasserstoffkette in geknäuelter Form in die wäßrige Phase eintaucht.

H. Lange (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Mirnik, M., F. Flajšman und B. Težak (Laboratorium für physikalische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Zagreb, Zagreb, Jugoslawien). **Elektrophoretische Beweglichkeit und isoelektrische Koagulation der Silberjodidsole und Suspensionen.** (Croatica Chemica Acta 28, 167-174, 1956.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit wurde bei 4 Std. und 4 Tage alten Solen und Suspensionen von AgJ mit 6,5 pAg 2,8 gemessen. Der elektrophoretische Nullpunkt und die elektrophoretische Beweglichkeit erwiesen sich im Bereich von 10^{-4} bis

10^{-3} mAgJ als unabhängig von der AgJ-Konzentration bei der Darstellung des Sols. Der Nullpunkt der elektrophoretischen Beweglichkeit lag in den 4 Std. alten Systemen bei p_{Ag} 5,2 und sank nach 4 und mehr Tagen auf 4,3. Dieser letztere Wert ist gleich der positiven Aktivitätsgrenze für die Stabilität. Der Einfluß von $NaNO_3$ wurde untersucht. Durch einen Vergleich einer theoretischen Ag-AgJ-Elektrode und einer mit frischem AgJ bedeckten Elektrode mit den Stabilitätsbereichen, ergab sich, daß die negative Stabilität durch ein negatives Potential der theoretischen Elektrode verursacht wurde, das stärker war als das negative elektrophoretische Potential der stabilen Partikel. Für die positive Stabilität gilt das Entsprechende. Die isoelektrische Koagulation trat im Bereich 6,2 p_{Ag} 4,5 auf, wo das Potential einer theoretischen Ag-AgJ-Elektrode und das elektrophoretische Potential von 4 Std. gealterten Partikeln stärker positiv war als das elektrophoretische Potential von 4 Tage gealterten Partikeln, die nach Schütteln in Suspension blieben. Es wurde versucht, die beobachteten Regelmäßigkeiten durch Einführung des Dipolanteils am Galvanipotential zu erklären.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Černicki, B. und B. Težak (Fizičko-Kemijski Institut, Prirodoslovno-matematički Fakultet Sveučilista u Zagrebu – Laboratorium für physikalische Chemie, Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät, Universität Zagreb, Zagreb, Jugoslawien). **Methorik der Fällungsprozesse. XIII. Untersuchung der Fällung schlecht löslicher Metallfluoride.** (Croatia Chemica Acta 28, 175–179, 1956.)

Die Fällungsprozesse werden bei schwach löslichen Fluoriden auf tyndallometrischem Wege untersucht. Bei CaF_2 , MgF_2 und LaF_3 trat im zugänglichen Konzentrationsbereich jeweils ein Kristallisationsmaximum auf. Im Falle des ThF_4 konnten dagegen zwei Maxima beobachtet werden. Das erste scheint ein Konzentrationsmaximum zu sein, während das zweite scharfe Maxima offenbar das isoelektrische Maximum des Systems ThF_4 ist. Die Löslichkeitsprodukte der Fluoride erwiesen sich als abhängig von den Solkonzentrationen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Stannett, V. (Chemistry Department State University of New York College Forestry, Syracuse 10, New York). **Die Teilchengrößenverteilung von emulgatorfreien Latices.** (J. Polymer Sci. 21, 343 bis 345, 1956.)

Eine kurze Mitteilung über die elektronenmikroskopische Bestimmung der Teilchengröße und Verteilung von zwei Latexprouben, die keinen Emulgator enthalten. Die Abbildungen zeigen, daß die Verteilung scharf ist. Es wird festgestellt, daß die Teilchengröße mit steigendem Katalysatorgehalt zunimmt. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Linton, M. und K. L. Sutherland (Division of Industrial Chemistry, C.S.I.R.O., Melbourne, Australien). **Die Koaleszenz von Flüssigkeitstropfen.** (J. Colloid Sci. 11, 391–397, 1956.)

Ein feiner, in Tröpfchen aufgelöster Strahl einer wäßrigen Lösung eines kationaktiven Paraffinkettensalzes wurde schräg von oben auf die freie Oberfläche derselben Lösung gerichtet. Die dabei auftretenden Erscheinungen wurden kinemato-

graphisch unter sehr schneller Bildfolge aufgenommen. Die Tröpfchen springen zuerst von der Oberfläche ab, schwimmen dann eine bestimmte Zeit auf ihr und koaleszieren dann entweder mit der Flüssigkeitsunterlage, oder sie stoßen mit einem anderen Tröpfchen zusammen und koaleszieren dann entweder nach einer gewissen Zeit oder trennen sich wieder. Die bis zur Koaleszenz mit der Flüssigkeitsunterlage vorübergehende Zeit ist proportional dem Tröpfchendurchmesser. Beim Zusammenstoß zweier Tröpfchen ist die Zeit bis zur Trennung oder bis zum Koaleszieren proportional der dritten Potenz des Durchmessers des kleineren Tröpfchens. Für Tröpfchen mit Durchmessern unter 0,05 cm ist nach dem Zusammenstoß die Koaleszenz wahrscheinlicher als die Abtrennung; bei Durchmessern über 0,1 cm ist es umgekehrt. Die Verzögerung der Koaleszenz ist auf einen eingeschlossenen Luftfilm zurückzuführen. Die Stabilität der Tröpfchen wird durch Staub, elektrische Ladungen und an der Oberfläche adsorbierte Substanzen mitbeeinflusst. Auf Beziehungen zur Koaleszenz von Nebel- und Regentropfen wird hingewiesen.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Rodewald, H. J. **Extrem großer Flüssigkeitslamellen.** (Melliand Text. Ber. 38, 197–201, 1957.)

Aus hochkonzentrierten Lösungen von Mersol (technisches Gemisch vorwiegend sekundärer Natriumalkylsulfonate) können durch Herausziehen eines Drahtringes Zylinderlamellen mit mehr als 6 m Höhe erzeugt werden. Mit einer geeigneten Arbeitsweise gelingt ferner die Herstellung von Kugelblasen mit Durchmessern bis zu etwa 2 m. Beziehungen zwischen den Konzentrationsabhängigkeiten der Oberflächenspannung, der Viskosität und der Stabilität der Lamellen werden angedeutet.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Hutchinson, E. und C. S. Mosher (Department of Chemistry, Stanford University, Palo Alto, California). **Partielle Molvolumina in Alkylsulfatlösungen.** (J. Colloid Sci. 11, 352–355, 1956.)

Die partiellen Molvolumina von *n*-Hexanol, *n*-Oktanol und Benzol in wäßrigen mizellären Lösungen von Natriumalkylsulfaten sind annähernd gleich den Molvolumina der reinen Substanzen. Das partielle Molvolumen von Natriumdecylsulfat in wäßrigen mizellären Lösungen wird durch Zusatz von Elektrolyten praktisch nicht geändert. Da andererseits Elektrolyte die Größe und die Ladung der Mizellen verändern, so ist daraus zu schließen, daß diese Effekte die Packungsdichte der Mizellen nicht beeinflussen. Aus der Differenz der partiellen Molvolumina von Natriumdecyl- und -dodecylsulfat ergibt sich, daß der Kohlenwasserstoffkern der Mizellen eine etwas losere Packung hat als flüssige Kohlenwasserstoffe.

H. Lange (Düsseldorf)

Overbeek, J. Th. G. und D. Stigter (van't Hoff Laboratorium, Universität Utrecht und Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam). **Die Energetik hochgeladener kugelförmiger Mizellen, angewandt auf Natriumlaurylsulfat.** (Recueil 75, 1263 bis 1284, 1956.)

Der elektrische Anteil F_{el} der freien Standardenergie der Mizellbildung wird für kugelförmige

Mizellen nach der Gouy-Theorie berechnet. Dabei wird ein Korrekturglied Δ eingeführt, welches den Umstand berücksichtigt, daß die Oberflächenladung nicht homogen ist, sondern aus einzelnen Ionenladungen besteht. Δ beträgt bei Zimmertemperatur rund 1,8 kT. Für die numerische Berechnung von F_{el} muß der Radius der Mizellen sowie die Zahl der in einer Mizelle vorhandenen Seifenionen bekannt sein. Da dies für Natriumdodecylsulfat in NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen zutrifft, so werden an diesem Beispiel die Berechnungen durchgeführt. Aus den erhaltenen Werten für F_{el} und den zugehörigen kritischen Mizellbildungskonzentrationen kann mit Hilfe einer früher (Ref. Kolloid-Z. 140, 169, 1955) angegebenen Gleichung der nichtelektrische Anteil der freien Standardenergie der Mizellbildung ermittelt werden. Es ergibt sich ein von der Mizellengröße nahezu unabhängiger Wert von $-12,2$ kT pro Dodecylsulfatmolekül oder $-1,02$ kT pro Methylengruppe. Dieser Wert stimmt gut mit Daten, die von anderen Autoren auf anderem Wege erhalten wurden, überein. Es wird angenommen, daß zwei in der Gouy-Theorie nicht berücksichtigte Einflüsse, nämlich die endliche Größe der Gegenionen und das Eindringen der Gegenionen in die Schicht der Seifenionen, sich im wesentlichen kompensieren, wie es bei monomolekularen Seifenfilmen bekannt ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Langbridge, D., A. S. C. Lawrence und R. Stenson (Sheffield University, Sheffield, England). Löslichkeit in Seifenlösungen. VI. Der Einfluß von Seifen auf die obere und untere kritische Entmischungstemperatur in den Systemen Nikotin-Wasser und Triäthylamin-Wasser. (J. Colloid Sci. 11, 585-592, 1956.)

Die oberen und die unteren kritischen Entmischungstemperaturen im System Nikotin-Wasser werden durch Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) stetig einander angenähert, bis schließlich die Mischungslücke ganz verschwunden ist. Natriumpalmitat hat eine ähnliche Wirkung wie CTAB, jedoch ergeben sich dabei Komplikationen durch Hydrolyse. Im System Triäthylamin-Wasser tritt in einem gewissen Mischungs- und Temperaturbereich noch eine flüssig-kristalline Phase auf.

H. Lange (Düsseldorf)

Hayashi, M. und T. Sasaki (Chem. Inst., Coll. of Arts and Sci., Chiba Univ., Chiba u. Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Tokyo, Japan). Messung der Löslichkeiten von schwachlöslichen Flüssigkeiten in Wasser und wäßrigen Seifenlösungen unter Verwendung von nicht-ionischen Detergentien. (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 357-359, 1956.)

Durch Titration mit der oberflächenaktiven Substanz Tween 80 wurden die Löslichkeiten von so-Amylalkohol, n-Butylalkohol und Benzol bestimmt. Im Falle von iso-Amylalkohol und n-Butylalkohol verläuft die Beziehung zwischen der Fröhung und dem gelösten Anteil in der Seifenlösung linear und die Grenzen der Löslichkeit liegen in beiden Fällen im verdünnten Bereich der oberflächenaktiven Substanz niedriger als die Löslichkeiten in reinem Wasser. Dies erleichtert die Bestimmung ihrer Löslichkeit und erhöht die Genauigkeit sowohl in reinem Wasser, wie auch in der verbleibenden Lösung des Detergens. Diese Methode läßt sich aber nicht direkt auf die Löslichkeitsbestimmung von Benzol übertragen. Jedoch läßt

sich diese Schwierigkeit durch eine Mischung von Äthylalkohol und Tween 80 anstelle von reinem Tween 80 umgehen. Im Falle von iso-Amylalkohol und n-Butylalkohol liegt die Fehlergrenze bei 0,4%, während bei Benzol der Fehler etwas größer ist, aber auch noch dann gut mit den Literaturwerten übereinstimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sasaki, H., H. Okuyama und S. Saito (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). Untersuchungen über die Mizellen von oberflächenaktiven Substanzen. I. Die Phase im Innern der Mizellen von Detergentien. (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 752-757, 1956.)

Aus den spektralen Änderungen der n -, π - und β -Banden wird geschlossen, daß die Seifenmizelle wenigstens bis zu einer Konzentration von 10^{-6} einige Wassermoleküle enthält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tamaki, K. und B. Tamamushi (Chemistry Department College of General Education; Institute of Science and Technology, The University of Tokyo, Tokyo, Japan). Die Adsorption von Wasserdampf an Komplexen aus Gelatine und Detergentien (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 731-733, 1956).

Die Adsorption von Wasserdampf an Komplexen aus Gelatine und Dodecylsulfationen und aus Gelatine und Dodecylammoniumionen wurde gemessen. Es ergab sich, daß von beiden Komplexen weniger Wasserdampf adsorbiert wird als von reiner Gelatine. Die adsorbierte Menge auf den Gelatine-Dodecylsulfationenkomplexen ist immer etwas kleiner als auf den Gelatine-Dodecylammoniumionenkomplexen, da die ersteren hydrophober sind als die letzteren. Die S-förmigen Adsorptionsisothermen wurden nach der Brunauer-Emmett-Teller-Theorie gedeutet, und die Adsorption in der ersten monomolekularen Schicht wurde berechnet. Bei beiden Komplexarten besteht eine Art Parallelbeziehung, aber kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen der Menge der komplex gebundenen Dodecylsulfat- bzw. Dodecylammoniumionen und der Menge des in erster Schicht gebundenen Wassers.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Schmidt, P. W., J. Krogh-Moe und H. D. Bale (Physics Department, University of Missouri, Columbia, Missouri, USA). Kleinwinkelröntgenstreuung von Aluminiumhydroxydgel. (J. Phys. Chem. 60, 1580-1583, 1956.)

Die Kleinwinkelröntgenstreuung von Aluminiumhydroxydgel wurde mit einem Collimationssystem untersucht, das dem von Beeman benutzten ähnlich war. Es wurde Kupfer-K α -Röntgenlicht eingestrahlt und die Streuung mit einem Geigerzählrohr gemessen. Der Abfall der Kurven bei Vergrößerung des Winkels, der für den jeweiligen Alterungszustand des Gels charakteristisch ist, erwies sich als abhängig von der Vorbehandlung des Gels und der Konzentration und Zusammensetzung der Ausgangslösung. Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von Weiser, die nach der Methode der Linienverbreiterung in Röntgenbeugungsdiagrammen gewonnen wurden. Daraus scheint zu folgen, daß die Kleinwinkelstreuwerte nicht an Hand der Vorstellung von der durchschnittlichen Partikelgröße interpretiert wer-

den können. Es ist jedoch möglich, daß die Streuung anstatt durch Partikel durch Regionen geringerer Dichte in einem kontinuierlichen flüssigkeitsähnlichen Medium verursacht wird. Eine mathematische Auswertung der Kleinwinkelstreu曲kurven lieferte Werte für die Größe der Inhomogenitätsbereiche bei einem frischen und einem gealterten Gel.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) *Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)*

Jayme, G. und K. Neuschäffer (Institut. f. Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt). **Tri-(en)-Cadmiumhydroxyd als neues farbloses, wäßriges Lösungsmittel für Zellulose.** (Naturwiss. 44, 62–63, 1957.)

Die Reihe neuer Lösungsmittel ist durch Auffinden einiger Cd-Komplex-Lösungen erweitert worden, von denen der genannte Äthylendiaminkomplex („Cadoxen“) schon bei gewöhnlicher Temperatur wirksam ist. Herstellung und Anwendung werden beschrieben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cori, G. T. (Department of Biol. Chemistry, Washington University School of Medicine, St. Louis, Missouri). **Enzymatische Strukturanalyse und Molekulargewichtsbestimmung von Polysacchariden.** Makromol. Chem. 20, 169–180, 1956.)

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist ein Vortrag, der auf dem Symposium für Makromolekulare Chemie 1955 in Zürich gehalten wurde.

Das Makromolekül Stärke besteht nur aus einem Baustein, der D-Glucose. Es gibt dabei zwei Bindungstypen: α — 1:4 und α — 1:6. Für dieses Molekül wird von Staudinger ein „hohes“ Molekulargewicht gefordert. Die Struktur soll nach Meyer „baumähnlich verzweigt“ sein. Letzteres konnte von der Verf. mit ihrer enzymatischen Methode bestätigt werden. Bei dieser Methode kommen drei Enzyme zur Anwendung: 1. Phosphorylase. Das Ferment ist spezifisch für die α — 1:4-Bindung in den Polysacchariden und für α -Glucose-1-Phosphat. Es beginnt mit dem Abbau am nicht-reduzierten Ende und stoppt seine Aktion, wenn es sich der äußersten Reihe des Verzweigungspunktes nähert. 2. „Branching Enzyme“. Das Ferment soll die 1:4- zu einer 1:6-Bindung austauschen. Die Aktivität dieses Fermentes, das den Namen Amylo-1:4 $\rightarrow$ 1:6-Transglucosidase erhielt, ist praktisch irreversibel. 3. „Debranching Enzyme“. Hierbei handelt es sich um eine Amylo-1,6-Glucosidase. Es wird nun ausgeführt, wie man mit der enzymatischen Methode den stufenweisen Abbau, den Prozentsatz aller Verzweigungspunkte und das Molekulargewicht bestimmen kann.

Die Verzweigungspunkte verhalten sich zu den Endgruppen wie $(n-1):n$, wobei n eine große Zahl ist. Die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des enzymatischen Abbaus führt zu Werten zwischen $0,5-2,5 \times 10^6$. Werte anderer Autoren, mit der Ultrazentrifuge bestimmt, liegen für tierisches Glycogen im Bereich von $2,5-5 \times 10^6$ und für pflanzliche Stärke bei 20×10^6 .

Die enzymatische Strukturanalyse führte auch zur Entdeckung von zwei anomalen Glycogenarten. Diese fanden sich im Körpergewebe von Kindern, die an einer allgemeinen „Glycogenose“

litten. Der eine Typ weist sehr kurze Außenketten auf. In den entsprechenden Geweben konnte dabei keine Amylo-1,6-Glucosidase gefunden werden. Die andere Glycogenart besteht aus einem Polysaccharid mit langen inneren und äußeren Ketten. Es steht dem Amylopektin näher als dem Glycogen.

W. Stamm (Basel)

De Butts, E. H., J. A. Hudy und J. H. Elliott (Research Center, Hercules Powder Co., Wilmington, Del.). **Die Rheologie von Lösungen des Natriumsalzes der Carboxymethylzellulose.** (Ind. Eng. Chem. 49, 94–98, 1957.)

Das rheologische Verhalten von Lösungen des Natriumsalzes der Carboxymethylzellulose wird bei hohen und niedrigen Schubgeschwindigkeiten (evtl. nach hochtourigem Zentrifugieren) untersucht. Thixotropie wird durch die Anwesenheit von gelbildendem Material mit kristallinen Bereichen erklärt; dieses kann u. U. durch lösliche Produkte maskiert sein. Die Bedeutung gleichmäßiger Verteilung der Substituenten längs der Zellulosekette wird besprochen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rebenfeld, L. und E. Pacsu (Textile Research Institute und Fricks Chemical Laboratory Princeton University, Princeton, USA). **Methylierung von sekundärem Zelluloseazetat mit Diazomethan.** (J. Polymer Sci. 21, 273–277, 1956.)

Mit sekundärem Zelluloseazetat ist Zellulose-zweieinhalb-Azetat gemeint. Die ursprüngliche Absicht der Verfasser war, Zellulose-zweieinhalb-Azetat zu methylieren und die Verteilung der Methylgruppen nach Abe, Matsuzaki, Hatano und Sobue (Text. Res. J. 25, 254, 1955) bzw. Rebenfeld und Pacsu (Text. Res. J. 24, 941, 1954) zu bestimmen. Statt des theoretisch zu erwartenden Methylgruppengehaltes von 7,1% wurden jedoch 26,8% gefunden; d. h. die Methylierung war von einer Desazetylierung begleitet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Malm, C. J., K. T. Barkey, M. Salo und D. C. May (Cellulose Acetate Development Division, Eastman Kodak Co., Rochester 4, N. Y.). **Weitgehend verseifte Zelluloseazetate.** (Ind. Eng. Chem. 49, 79–83, 1957.)

Durch Verseifungsverfahren, welche eingehend beschrieben werden, erhält man wasserlösliche Zelluloseazetate mit sehr niedrigem Azetylgehalt, welche sich möglicherweise als scheuerbeständiger Überzug auf Gelatinefilmen, für photographische Zwecke und als Schlichte eignen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bettelheim, F. A., C. Sterling und D. H. Volman (Department of Food Technology u. Department of Chemistry, University of California, Davis, California, USA). **Pektinsubstanzen - Wasser. I. Strukturelle Veränderungen in Polygalaacturonidketten während der Wasseradsorption.** (J. Polymer Sci. 22, 303–314, 1956.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die zur volumetrischen und gravimetrischen Untersuchung der Wasserdampfadsorption geeignet ist. Isothermen der Adsorption und Desorption von Wasser an hoch verestertem Pektin, Natriumpektat und Pektinsäure wurden aufgenommen. Äquatoriale und meridionale Zwischenräume der Beugungsdiagramme von Röntgenstrahlen wurden als Funktion vom Gleichgewichtswassergehalt in diesen Substanzen gemessen. Die Separation der Ketten

(interchain separation), die sich aus der Deutung der Änderungen in den äquatorialen Zwischenräumen von Röntgenstrahlreflexionen ergibt, folgt der Form der Adsorptionsisothermen. In verestertem Pektin und Natriumpektat nimmt die Faseridentitätsperiode zu, bis 5 Moleküle Wasser pro 3 Galacturonidreste adsorbiert sind, und bleibt dann konstant. Die Faserperiode der Pektinsäure ist während der Wasseradsorption konstant.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bradley, D. G. und A. Rich (Section on Physical Chemistry, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA). **Die Fraktionierung von Ribonucleinsäuren an ECTEOLA-Zellulose-Anionenaustauschern.** (J. Am. Chem. Soc. 78, 5898-5902, 1956.)

Mit Epichlorhydrin und Triäthanolamin behandelte Zellulose (ECTEOLA) wurde auf ihre Eigenschaften als Anionenaustauscher zur Fraktionierung von Ribonucleinsäuren hin untersucht. Die RNA wurde aus 0.01 m neutralem Phosphatpuffer absorbiert und mit NaCl-Lösungen steigender Konzentration eluiert. Der Verlauf der Eluierung unterscheidet sich in charakteristischer Weise bei Ribonucleinsäuren aus verschiedenen Quellen und bei solchen, die aus der gleichen Quelle nach verschiedenen Methoden isoliert wurden. Ribonucleinsäuren mit höherem mittlerem Sedimentationskoeffizienten werden bei höheren Salzkonzentrationen eluiert, und die Fraktionen, die bei höheren Salzkonzentrationen eluiert werden, haben einen höheren mittleren Sedimentationskoeffizienten. Die Fraktionen sind jedoch fast ebenso heterogen in Bezug auf die Sedimentationskoeffizienten wie das Ausgangsmaterial, woraus folgt, daß bei der Eluierung außer der Sedimentationsgeschwindigkeit der absorbierten RNA noch andere Faktoren eine Rolle spielen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Zittle, Ch. A. und E. S. Della Monica (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia). **Die Viskosität und Undurchsichtigkeit erhitzter β -Lactoglobulin-Lösungen; Einwirkungen von Salzen sowie oxydierenden und reduzierenden Reagentien.** (J. Am. Chem. Soc. 79, 126-129, 1957.)

Die Viskosität erhitzter β -Lactoglobulin-Lösungen ist pH-abhängig. Sie steigt bei Zugabe von Salzen mit deren Konzentration an. Abgesehen von spezifischen Salzeffekten steigt auch die Trübung der Lösungen mit steigender Salzkonzentration. Einwirkung von Jod führt zu einem geringen Anstieg der Viskosität und zu einer Klärung der Lösungen, woraus auf eine Beteiligung von SH-Gruppen bei der Bildung trüber Gele geschlossen wird. Ein starkes Ansteigen der Viskosität tritt nach der Einwirkung SH-haltiger Reagentien ein. Dies wird durch Sprengung von S-S-Brücken mit daraus sich ergebender Verlängerung der Moleküle gedeutet.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Markus, G. und F. Karush (Department of Pediatrics, School of Medicine, University of Pennsylvania, und Children's Hospital of Philadelphia). **Die Disulfid-Bindungen von menschlichem Serumalbumin und γ -Globulin des Rindes.** (J. Am. Chem. Soc. 79, 134, 1957.)

Auf Grund von Untersuchungen an menschlichem Serumalbumin und am γ -Globulin des Rindes über die Reduktion von Disulfidgruppen und deren Auswirkungen auf das optische Drehvermögen und die Viskosität beurteilen die Verfasser die Bedeu-

tung der S-S-Bindungen für die Struktur dieser Proteine. Vollständige Reduktion aller 17 Disulfidbindungen des Serumalbumins steigert die (reduzierte) Viskosität und die Linksdrehung erheblich. Das deutet eine Auflösung der tertiären Strukturen, (die die α -Helix bildet) und eine Stabilisierung der (sekundären) α -Helix-Struktur an. Vollständige Reduktion der 17 S-S-Gruppen des γ -Globulins verändert dagegen weder die Linksdrehung noch die hohe Viskosität wesentlich. Daraus wird geschlossen, daß die S-S-Gruppen des γ -Globulins keine Querverbindungen innerhalb des Moleküls vermitteln, und es nicht zur Bildung von Schleifen usw. kommt. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für das Problem der inneren Stabilität der α -Helix in wäßrigen Lösungen wird diskutiert.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Tsuda, Y. und S. Mukoyama (Research Department of Toyo Rayon Co., Ltd., Otsu, Shiga, Japan). **Verteilung nicht gestreckter Anordnungen in nativer Zellulose.** (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 748-752, 1956.)

Drei Methoden wurden angewandt, um die Verteilung nicht gestreckter Anordnungen (lateral order distribution) in nativen Zellulosefasern zu bestimmen. Die erste Methode beruht auf einer Messung der fraktionierten Auflösung, die D. P.-Methode auf einer Messung des Polymerisationsgrades nach Quellung und Hydrolyse unter bestimmten Bedingungen (level off degree of polymerisation) und die dritte Methode auf der Fließigkeitswiederaufnahme. Von diesen drei Methoden gab die fraktionierte Auflösung die genaueste Verteilung in nativen und regenerierten Zellulosefasern. Die anderen Methoden ergaben etwas verschiedene Verteilungskurven, deren Bedeutung diskutiert wird. Die strukturellen Unterschiede zwischen Holzfaserbrei und Linters-Faserbrei werden durch die verschiedenen Ordnungsgrade der kristallinen Bereiche verursacht. Dagegen konnten zwischen Sulfat- und Sulfit-Zellulose keine Unterschiede in den kristallinen Bezirken beobachtet werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bello, J., H. C. A. Riese und J. R. Vinograd (Gates and Crellin Labs. of Chem. of the California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Mechanismus der Gelierung von Gelatine. Einfluß bestimmter Elektrolyte auf die „Schmelzpunkte“ von Gelen aus Gelatine oder chemisch modifizierten Gelatinen.** (J. Phys. Chem. 60, 1299-1306, 1956.)

Die Auswirkung einer Reihe von Salzen und Säuren auf die Verflüssigungsmittel von Gelatinegelen wurde untersucht. Die Einflüsse von Ionen mit gleicher oder entgegengesetzter Ladung addieren sich. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Ionenbindung, die sich durch die pH-Änderungen ausdrückt, und ihrer Beeinflussung des „Schmelzpunktes“. Jedoch läßt sich durch Verwendung von Amino-acetylierter Gelatine und einer mit Nitriersäure behandelten Gelatine zeigen, daß die Anionenbindung an Amino-, Guanidin- oder Hydroxylgruppen nicht für die Änderung des Verflüssigungspunktes verantwortlich sein kann. Das Gleiche gilt für Kationen-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen hinsichtlich der Reduzierung des Schmelzpunktes, wenn man die Untersuchungen an carboxylveresteter oder hydroxyl-acetylierter Gelatine als Beweismittel heranzieht. Eisen-III-Ion erhöht bei geringer Konzentration den Verflüssigungspunkt durch inter- oder intramolekulare

Verzweigung an den Carboxylgruppen. Erneut war nachzuweisen, daß sich durch polarisierte Anionen der Verflüssigungspunkt herabsetzen läßt; mit Dijodosalicylat war der stärkste Effekt zu beobachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miyahara, Y. (Chem. Institute, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya, Japan). **Adiabatische Kompressibilität wäßriger Lösungen. III. Eialbumin.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 741 bis 742, 1956.)

Nach einer bereits früher (Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 390, 1953) beschriebenen Methode wurden die Ultraschallgeschwindigkeiten in wäßriger Lösung von Eialbumin gemessen und daraus die Kompressibilität der Albuminmoleküle am isoelektrischen Punkt errechnet. Die spezifische Kompressibilität bei unendlicher Verdünnung wird zu $-0,16$ gefunden. Zur Bestimmung des numerischen Wertes der Kompressibilität ist die Kenntnis des Hydratationseinflusses erforderlich, welcher jedoch nicht getrennt bestimmt werden kann. Auf Grund der bei Aminosäuren gefundenen Werte wird der Hydratationseinfluß hier zu $0,05$ angenommen und die molekulare Kompressibilität der Albuminmoleküle am isoelektrischen Punkt in wäßriger Lösung zu $13 \cdot 10^{-12}$ cgs berechnet.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Pouradier, J. und A. M. Venet (Laboratoires de Recherches de la Société Kodak-Pathé, Paris). **Beitrag zum Studium der Struktur der Gelatine. VII. Nachweis einer Strukturänderung während der Hydrolyse in isoelektrischer Lösung.** (J. Chim. Phys. **53**, 778–781, 1956.)

Es wird gezeigt, daß bei gleichbleibendem Molekulargewicht die in isoelektrischer Lösung hydrolysierte Gelatine nicht mehr die gleichen Eigenschaften besitzt wie die Gelatinefraktionen, aus denen sie hervorgegangen ist, und es wird eine Deutung der Ergebnisse auf der Grundlage einer Strukturänderung vorgeschlagen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Loeb, G. I. und H. A. Scheraga (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Hydrodynamische und thermodynamische Eigenschaften von Rinder Serumalbumin bei niedrigem p_H -Wert.** (J. Phys. Chem. **60**, 1633–1645, 1956.)

Durch hydrodynamische Messungen (Sedimentation und Viskosität) an Serumalbumin in $0,5\text{-m}$ KCl-Lösung bei den p_H -Werten $4,0$ und $5,13$ wurde die Aufklärung der Ursache des offensichtlich anomalen Ionisierungsverhaltens der Carboxylgruppen versucht. Aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen wird geschlossen, daß sich die hydrodynamischen Eigenschaften von Rinder Serumalbumin durch zwei gleichwertige Kugeln deuten lassen, wovon das Volumen derjenigen bei $p_H = 4,0$ etwa 11% größer ist als der bei $p_H = 5,13$. Dieser Volumenanstieg bei niedrigem p_H -Wert kann nur in geringem Maße für die anomale Reaktivität verantwortlich sein, nämlich insoweit er den elektrostatischen Beitrag zur freien Energie der Ionisierung beeinflußt. Auf Grund der durchgeführten Berechnungen ließ sich zeigen, daß sich das anomale Verhalten unter der Voraussetzung erklären läßt, daß einige der Carboxylgruppen an Wasserstoffbrücken vom Typus Carboxyl-Essigsäure-carboxyl-Dimeren teilnehmen. Bei der Ionisation gehen dann Carboxylationen Wasserstoffbindungen mit Hydroxyldonatoren ein. Das reversible Ent-

stehen und Verschwinden solcher innerer Wasserstoffbindungen ist in starkem Maße vom Eindringen des Lösungsmittels in das innere Molekül begleitet, was die Volumendifferenz von 11% erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lindenbaum, A. und J. Schubert (Div. of Biol. and Med. Res., Argonne Natl. Lab., Lemont Ill., USA). **Bindungen organischer Anionen durch Serumalbumin.** (J. Phys. Chem. **60**, 1663–1665, 1956.)

Mit dem Ziel einer Erforschung des relativen Beitrages von prosthetischen Gruppen und Molekülgröße zum Bindungsvermögen von Proteinen wurde die Bindung einer Reihe organischer Substanzen an Serumalbumin quantitativ verfolgt. Die Bindungskonstanten gewann man auf dem Wege über die Methode der Gleichgewichtsdialyse. Bei solchen Substanzen wurde in stärkerem Umfange Bindung an das Protein festgestellt, die o -Hydroxyl- oder -Carboxylgruppen am Benzolkern tragen. Im allgemeinen verläuft der Grad der Proteinbindung in der gleichen Richtung wie die Umkehr der enzymatischen Inhibierung durch die gleichen Zusätze.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aoki, K., J. Hori und K. Sakurai (Chem Lab., Nagoya City Univ., Nagoya, Japan). **Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Agentien und Proteinen. III. Fällungskurve für das System Natriumdodecylsulfat-Eieralbumin bei verschiedenen p_H -Werten und die Bestimmung der Proteinkonzentration durch Titration mit Detergentien.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 758–761, 1956.)

Die Fällungskurve für das System Eieralbumin-Natriumdodecylsulfat wurde im p_H -Bereich zwischen $4,2$ und $2,3$ bei konstanter Ionenstärke ($0,30$) untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Anzahl der Moleküle des Natriumdodecylsulfates, die an ein Molekül Ovalbumin gebunden werden, konstant ist, und dies wird als Verifikation der Vermutung angesehen, daß auch die Anzahl der positiven Ladungen auf einem Molekül des Eieralbumins in diesem p_H -Intervall konstant sei. Eine Schnellbestimmung der Proteinkonzentration läßt sich bei einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$ durch Titration mit Natriumdodecylsulfat durchführen. Ovalbumin und Pferdeserumalbumin reagieren auf verschiedene Arten mit Natriumdodecylsulfat in destilliertem Wasser und in Natriumchloridlösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pouradier, J. und H. Chateau (Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé, Paris). **Gerbung von Gelatine mit Formaldehyd.** (J. Chim. Phys. **53**, 726 bis 731, 1956.)

Die in einer mit Formaldehyd versetzten Gelatinelösung vorgehenden Veränderungen hängen von den experimentellen Verhältnissen ab. In Lösungen geringen Gehaltes an Gelatine und Formaldehyd variiert zwar die Viskosität, es bildet sich aber niemals ein Gel. In konzentrierteren Gelatinelösungen bilden sich oberhalb einer bestimmten Formaldehydkonzentration gegerbte, unschmelzbare Gele. Die Formaldehyd-Konzentrationsschwelle, unterhalb welcher die Bildung eines gegerbten Gels unmöglich ist, hängt von der Natur und der Konzentration der gelösten Gelatine ab, und dieser untere Schwellenwert ist unabhängig vom p_H -Wert. Es wird gezeigt, daß die erforderliche Formaldehydkonzentration im gleichen Maße abnehmen kann, wie die Gelatinekonzentration zunimmt. Der Me-

anismus der Reaktion wird diskutiert und die Ergebnisse werden unter Berücksichtigung der Bildung inter- und intramolekularer Bindungen zu leuchten versucht. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Levi, D. W., P. C. Scherer und H. T. Lee (Virginia Polytechn. Inst., Blacksburg, Va., USA). **Eigen(= Intrinsic)-Viskosität von Zelluloseazetat in Lösungsmittelgemischen.** (J. Polymer. Sci. **22**, 184-185, 1956.)

Die Werte der Eigen(= intrinsic)-Viskosität von 2 Zellulose-Azetat-Fractionen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen wurden bestimmt. Die Daten für das System Aceton-Wasser werden angegeben. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Oster, G. (Inst. of Polymer Res., Polytech. Inst. of Brooklyn, Brooklyn 1, N. Y., USA). **Vernetzung von Polyäthylen durch selektive Wellenlängen von ultraviolettem Licht.** (J. Polymer Sci. **22**, 185, 1956.)

Durch UV-Einwirkung im Bereiche 200 bis 300 μ läßt sich eine Verzweigung bei Polyäthylen erreichen. Durch die Zugabe kleiner Mengen an UV-absorbierenden Substanzen kann die Verzweigungsreaktion sensibilisiert werden. Eine geringere Strahlungs-dosis ist bei Präparaten mit größer als bei solchen mit geringer Dichte erforderlich. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Oster, G. und Y. Mizutani (Inst. of Polymer Res., Polytech. Inst. of Brooklyn, Brooklyn 1, N. Y., USA). **Kopolymere aus Allylalkohol und Acrylnitril, hergestellt durch farbstoffsensibilisierte Photopolymerisation.** (J. Polymer Sci. **22**, 173 bis 178, 1956.)

Kopolymere aus Acrylnitril und Allylalkohol mit relativ hohem Molekulargewicht wurden mit Hilfe von Farbstoff-sensibilisierter Photopolymerisation hergestellt. Die Analyse der Komponenten wurde durch N-Bestimmung und Aufnahme der Ultrarot-Spektren durchgeführt. Die Reaktivitäts-radien wurden zu $r_1 = 3,96$ und $r_2 = 0,11$ berechnet. Solche Kopolymere sind in Azeton löslich, die man oberhalb eines Molenbruches von 0,70-0,75 von Allylalkohol erhält. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Uchida, M. und H. Nagao (Res. Inst. of Feikoku Rayon Co. Ltd., Iwakuni, Japan). **Emulgatorwirkung auf die Kopolymerisation von Acrylnitril und Styrol.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 928 bis 935, 1956.)

Aus der Kopolymerisation von Acrylnitril und Styrol in Emulsion, bzw. Suspension ergaben sich folgende Tatsachen:

1. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt an dem Maße, wie die Mischung der Monomeren viel Acrylnitril enthält und erreicht das Maximum bei einer Zusammensetzung von 80 Mol-% Acrylnitril und 20 Mol-% Styrol.

2. Im allgemeinen wird die Polymerisationsgeschwindigkeit dann groß, wenn der Emulgator-anteil beträchtlich ist, jedoch liegt ihr Maximum bei etwa 1,0 Gewichts-% des Emulgators (bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren), wenn die Kopolymerisation der Monomeren mit mehr als 30 Mol-% Acrylnitril durchgeführt wird.

3. η_{sp}/c wird dann groß, wenn das Monomeren-gemisch viel Acrylnitril enthält.

4. η_{sp}/c wird klein, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an, wenn der Emulgator verdickt.

5. Die Zusammensetzung der Kopolymeren hängt von der Emulgatorkonzentration ab, und sie enthalten bei geringem Anteil an Emulgator prozentual mehr Acrylnitril.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Allen, E. S. (Iowa State College, Ames, Iowa, USA). **Eine Wahrscheinlichkeitstheorie für die Kondensation von A-B-B₂-Einheiten.** (J. Polymer Sci. **22**, 271-290, 1956.)

Kürzlich diskutierten Erlander, S. und D. J. French (J. Polymer Sci. **20**, 7, 1956) ausführlich die Bildung eines verzweigten Polymeren aus gleichen Monomeren mit jeweils f funktionellen Gruppen $A, B_1, B_2 \dots B_{f-1}$ unter Ausschluß der Ringbildung. Durch ihre Arbeit ermuntert, untersuchte der Autor unabhängig von ihnen einen Spezialfall ($f = 2$) des gleichen Problems nach einer anderen Methode. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Miyama, H. (Department of Chemistry, Defense Academy, Yokosuka, Japan). **Eine „Thermistor“-Methode zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Vinylpolymerisation. I.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 711-715, 1956.)

Zur Messung der Geschwindigkeit der Vinylpolymerisation wurde eine Thermistor-Methode entwickelt. Dabei wurde anstelle eines Thermoelements eine Brücke aus zwei Thermistoren verwendet, wovon sich der eine im Zentrum des Reaktionsgefäßes, der andere im Zentrum eines Standardgefäßes befand. Die erzielten Resultate waren besser unter verschiedenen Gesichtspunkten, z. B. der Temperaturempfindlichkeit und der Trägheit des Meßinstruments. Für den Quotienten aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenwachstums und dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenabbruchs bei der Photopolymerisation von Styrol mit 2,2'-Azobispropan als Photosensibilisator wurde der Wert $2,02 \times 10^{-6}$ gefunden. Er steht in annehmbarer Übereinstimmung mit anderen Werten, die nach anderen Methoden gemessen wurden. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Fuchs, W. und D. Louis (Institut f. Chemische Technologie der Technischen Hochschule, Aachen). **Die Struktur chlorierter Polyvinylchloride.** (Makromol. Chem. **22**, 1-30, 1957.)

Die Autoren stellen fest, daß zwischen Polyvinylidenchlorid und chloriertem Polyvinylchlorid (PC) ein molekülsterischer Unterschied in der Art, wie er von Seipold angenommen wird, nicht besteht. Nach neueren röntgenographischen Untersuchungen hat auch das PC eine ebene Struktur.

Die Verf. führten infrarotspektroskopische Untersuchungen an verschiedenen stark chlorierten Polyvinylchloriden durch und kommen auf Grund der Ergebnisse zu dem Schluß, daß die Chlorierung nicht, — wie bisher angenommen — nur an den CHCl -Gruppen, sondern auch an den CH_2 -Gruppen stattgefunden hat. Die chemische Struktur des PC ist demnach mit der des Polyvinylidenchlorides nicht identisch. Die Verteilung der Cl-Atome im PC wurde durch eine quantitative Infrarotanalyse der CH_2 -Gruppen aufgeklärt. Es ergab sich, daß bei der Nachchlorierung des Polyvinylchlorids die 1,2-Chlorierung bevorzugt ist und nur etwa 25% der ursprünglich vorhandenen CH_2 -Gruppen unverändert bleiben.

Unter geeigneten Chlorierungsbedingungen wur-

den Produkte mit mehr als 73% Cl erhalten. Die bisherige Annahme, eine besondere Struktursymmetrie des Polyvinylchlorids würde Chlorierungen von mehr als 73% nicht zulassen, ist damit hinfällig.

Umsetzungen des PC mit Stickstoffbasen ließen erkennen, daß die stattfindenden Reaktionen nicht als Strukturkriterium benutzt werden können.

Die Kinetik der Chlorierung des Polyvinylchlorids wird besprochen und herausgestellt, daß vorzugsweise eine additive Chlorierung stattfindet.

A. Giller (Wiesbaden)

Batzer, H. und A. Nisch (Institut für organische Chemie und org.-chem. Technologie der T. H. Stuttgart). **Untersuchungen zur Strukturauflösung des Polyvinylchlorids.** (Makromol. Chem. 22, 131 bis 146, 1957).

Polyvinylchloride verschiedener Herkunft wurden nach Fraktionierung partiell oder vollständig mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Unter Reinstickstoff verläuft die Reduktion der Polyvinylchloride polymeranalog. In Gegenwart von Luft findet dagegen ein Abbau statt, der bei Emulsionspolymerisaten stärker ist als bei Suspensionspolymerisaten. Die Abbauprodukte enthalten stets OH-Gruppen, deren Entstehung diskutiert wird. Es wird vermutet, daß der Abbau durch O₂ stets an Verzweigungsstellen des Polyvinylchlorids einsetzt. Für alle untersuchten Fraktionen der verschiedenen PVC-Typen werden die gleichen Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehungen erhalten.

A. Giller (Wiesbaden)

Amaya, K. und R. Fujishiro (Dept. of Chem. Fac. of Sci., Kobe Univ., Kobe, Japan). **Verdünnungswärme von Polyvinylalkohollösungen. II.** (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 830-833, 1956.)

Gemessen wurden die Mischungswärme von 1,4- und 1,3-Butandiol mit Wasser und die Verdünnungswärmen von Polyvinylalkoholen mit verschiedenem Gehalt an Acetyl. Die Meßergebnisse für die beiden Systeme von Butandiolen mit Wasser wurden mit früheren Resultaten für die Äthylalkohol/Wasser-Systeme und für Polyvinylalkohol/Wasser-Systeme verglichen. Dabei war zu erkennen, daß der scheinbare Wechselwirkungsparameter dieser Substanzen mit Wasser abnimmt und im gleichen Maße, wie der Polymerisationsgrad größer wird, zu normalen Werten übergeht. Der Wechselwirkungsparameter für Polyvinylalkohol von verschiedenem Acetylgehalt mit Wasser steigt zuerst an und nimmt nach Durchlaufen eines Maximums ab, da der Gehalt an Acetylradikalen ansteigt. Die Ergebnisse lassen sich übereinstimmend vom Standpunkte der intramolekularen oder intersegmentalen Assoziation aus erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fukomuto, O. (Nylon Laboratory, Research Department, Toyo Rayon Co. Ltd., Ohe-cho, Minato-ku, Nagoya, Japan). **Gleichgewichte zwischen Polycapramid und Wasser. I.** (J. Polymer Sci. 22, 263-270, 1956.)

Zwei Prozesse führen zu einer Vergrößerung des Polymerisationsgrades von Polycapramid, Addition von zyklischem Lactam an lineares Polymeres und Kondensation linearer Polymerer untereinander. Aber sobald sich das Gleichgewicht zwischen linearem Polymeren und zyklischem Lactam eingestellt hat, wird der Polymerisationsgrad nur noch durch die Kondensation bestimmt. Da die

Löslichkeit von Wasser in geschmolzenem Polycapramid kleiner ist als 0,5%, gilt das Henrysche Gesetz. Für die Gleichgewichtskonstante der Kondensation ergibt sich $\log K = -0,30 + 1495(1/T)$. Bei jedem konstanten Wasserdampfdruck wächst der Polymerisationsgrad mit dem Anstieg der Temperatur. Für den Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades gilt, wenn nur Wasser anwesend ist: $\log \bar{P}_n = 5,97 - 1253(1/T) - 1/2 \log p$.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Clasen, H. (Aus dem Kolloidchemischen und dem Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt a. M.). **Polymerisation in einer Kanaleinschlußverbindung 1. Mitt.: Nachweis am System Dimethylbutadien Thioharnstoff.** (Z. Elektrochemie 60, 982-987, 1956.)

An Hand von Debye-Scherrer-Aufnahmen wird nachgewiesen, daß die Beständigkeit von Einschlußverbindungen u. a. mit der Länge der Gastmoleküle zunimmt. Durch Messung des zeitlichen Verlaufs der Gewichtsabnahme an Dimethylbutadien-Thioharnstoff-Präparaten konnte die Existenz von Einschlußverbindungen von Dimethylbutadien in Thioharnstoff festgestellt werden. Für das Zustandekommen des Einschlusses sind offenbar u. a. spurenweise Verunreinigungen von Methanol erforderlich. Ferner konnte nachgewiesen werden, daß beim Lagern eines solchen Präparates unter Dimethylbutadien über verschiedene lange Zeiträume in den Kanälen Polymerisation stattgefunden hatte. Kanalpolymerisation beim Lagern konnte in allen Fällen beobachtet werden, bei denen sich vorher eine Einschlußverbindung gebildet hatte. Die Kanalpolymerisation wurde während der Debye-Scherrer-Aufnahmen stark beschleunigt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Miyama, H. (Department of Chemistry, Defense Academy, Yokosuka, Japan). **Eine „Thermistor“-Methode zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Vinylpolymerisation. I.** (Bull. Chem. Soc. Japan 29, 715-719, 1956.)

In dieser Arbeit wurde der schwache Photosensibilisator 2,2'-Azobispropan (ibid. 29, 715 bis 719) durch alpha-Azobisisobutyronitril ersetzt. Die Messungen wurden bei 30°, 35° und 40° mit Styrol, Vinylacetat und Methylmethacrylat ausgeführt. Aus den Werten des Quotienten aus den Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenwachstums und des Kettenabbruchs bei verschiedenen Temperaturen wurden die Aktivierungsenergieunterschiede der Wachstums- und Abbruchreaktionen berechnet. Es ergab sich für Styrol 3,71, Vinylacetat 3,25 und Methylmethacrylat 3,54 kcal/Mol.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Luttinger, L. und H. G. Cassidy (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Conn., USA). **Polymere mit Elektronenübergängen. VIII. Redoxpotentiale polymerer Hydrochinone.** (J. Polymer Sci. 22, 271-290, 1956.)

Die Redoxpotentiale linearer und verzweigter polymerer Hydrochinone wurden unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht. In wäßrigen Systemen wurde ein sulfoniertes Kopolymeres verwendet. Die Titration lieferte folgende Ergebnisse: in wäßrigen Lösungen waren die Potentiale bis zu 200 mV höher als die eines vergleichbaren Monomeren; sie fielen aber ungefähr bis auf den erwarteten Wert, wenn die Titration

n 1m KCl ausgeführt wurde. Titrations des unpolymerten Kopolymers in 90% Dioxan-Wasser ergaben eine kleine, aber meßbare Verstärkung des Potentials gegenüber den entsprechenden Monomeren. Lineare und verzweigte Polymere lieferten im Wesentlichen die gleichen Resultate. Brom anstatt Cerisulfat als Oxydationsmittel führte zu einer kleinen Verstärkung des Potentials. Die Reduktionen verliefen sehr langsam; aber bei Oxydationen mit Cerisulfat erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit in 1m KCl auf das Zehnfache. Die Ergebnisse wurden im Lichte der gegenwärtigen Polyelektrolytheorie diskutiert, die viele beobachtete Vorgänge plausibel erklärt, aber nicht direkt bestätigen kann. Die Möglichkeit der Katalyse durch KCl wird diskutiert und auf die Konsequenzen der Polyelektrolyteigenschaften für Redoxenzyme und andere Proteinsysteme hingewiesen.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Savage, A. B. (Cellulose and Plastics Laboratory, The Dow Chemical Co., Midland, Mich.). **Beziehungen zwischen Viskosität und Temperatur bei wasserlöslichen Zelluloseäthern.** (Ind. Eng. Chem. 49, 99-103, 1957.)

Gegenstand der Untersuchung waren Methylcellulosen mit einem Substitutionsgrad von 1,2 bis 1,9 entsprechend 21 bis 31% Methyl. Die Viskosität wurde in 2%iger Lösung untersucht (mit dem Brabender-Amylograph). Bei niedrigem Substitutionsgrad besteht gute Löslichkeit, bei Di- bzw. Trisubstitution besteht Gelierungsgefahr. Bei Temperaturerhöhung geht Hydratwasser verloren, und es erfolgt Assoziation und Aggregation; ähnliche Erscheinungen treten nach Enzymeinwirkung auf.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Missmahl, H. P. (Med. Univ.-Klinik Tübingen). **Polarisationsoptischer Beitrag zur Kongorotfärbung des Amyloid.** (Z. wiss. Mikroskop. 63, 133-139, 1957.)

Die Farbstoffeinlagerung erfolgt gerichtet, und zwar maximal bei Lösen des Farbstoffes in 25% wäßriger Glycerinlösung. Durch die gerichtete Einlagerung des Farbstoffes tritt an amyloiden Fasern positiver Dichroismus und Anwachsen des Gangunterschiedes auf, wobei im grünen Licht höhere Werte als im roten gemessen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gross, D. (Research Laboratory, Date and Gyle, Ltd., Kenston, Kent, England). **Hochspannungs-Papieroelektrophorese nicht-flüchtiger, organischer Säuren und ihrer Mischungen mit Aminosäuren.** (Nature [London] 178, 29-31, 1956.)

Bis jetzt sind nur wenige Arbeiten über gute elektrophoretische Auftrennungen organischer Säuren – ausschließlich der Fettsäuren – bekannt. Der Verf. kann nun mit seiner Anordnung, die er bereits früher beschrieben (Nature 176, 72, 1955) und inzwischen etwas verbessert hat, organische Säuren sauber, schnell und gut reproduzierbar trennen. Die Dissoziationskonstanten der Säuren, die getrennt werden sollen, müssen nur um den Faktor 2 sich unterscheiden. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Säuren sind den Dissoziationskonstanten direkt proportional. Über die genauen Trennungsbedingungen von 20 organischen Säuren,

21 Aminosäuren sowie ihrer Mischungen orientiert man sich im Original.

Die Potentialgradienten liegen im Bereich: 100 bis 180 Volt/cm und 5-13 Milliampere/cm. Das Milieu besteht aus einer 0,75 molaren Ameisensäurelösung von pH 2,0. Mittlere Temperatur des Kühlwassers 20°C. Die Trennzeiten liegen zwischen dreizehn und dreißig Minuten.

W. Stamm (Basel)

b) Analyse

Barnabas, T. und J. Barnabas (Dept. of Chemistry, Ahmednagar College, Ahmednagar, Indien). **Trennung der Metalle der Gruppen IIb und IIIa durch Papierchromatographie.** (Naturwiss. 44, 61-62, 1957.)

Lösungsmittel: Essigsäure/Acetylaceton/Wasser 8:11½:2½ bzw. Eisessig/5n-HCl 8:2; Sprühmittel: 0,05 g Dithizon in 100 cm³ Chloroform bzw. gesättigter Lösung Alizarin in Äthylalkohol.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Houff, Wm. H. und R. H. Beaumont (Kewood Mills [F. C. Heyck & Sons] Rensselaer, N.Y.). **Chemische Schädigung bei Wolle. I. Teil. Ermittlung mittels Papierchromatographie.** (Text. Res. J. 26, 871-874, 1956.)

Wolle bzw. oxydativ oder durch Einwirkung von Alkalien geschädigte Wolle wird hydrolytisch in ihre Bausteine zerlegt (Aminosäuren usw.) und diese papierchromatographisch ermittelt. 0,5 µg aus Cystin durch Oxydation gebildete Sulfosäure können noch nachgewiesen werden, ebenso 1 µg bei hohem pH gebildetes Lanthionin.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Schlenker, F. (Chemische Werke Albert. Wiesbaden-Biebrich). **Ausbildung von Hochpolymeren durch Metallverstärkung von polymeren ölhaltigen Filmbildnern und von verschiedenartigen Kunstharzen.** (Kunststoffe 47, 7-14, 1957.)

Niedermolekulare Verbindungen mit potentiell funktionalen Gruppen lassen sich über Metallatome in Makromoleküle überführen, wenn sie mit „metallaktiven“ Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Umsetzungen dieser Art werden „Metallverstärkung“ genannt.

Unter metallaktiven Verbindungen werden hierbei organische Metallverbindungen mit mehrwertigen Metallatomen verstanden. In Betracht kommen: Metallalkoholate, insbesondere in ihrer stabilisierten Form, Alkoxosalze, Salze 2- oder mehrwertiger Metalle von enolische Hydroxylgruppen bildenden tautomer reagierenden Stoffen und bestimmte Metallsenfen. Sie können mit den folgenden potentiell funktionalen Gruppen reagieren: Kohlenstoffdoppelbindungen oxydativ trocknender Bindemittel, Carboxylgruppen, Gruppen mit saurem Charakter wie phenolische oder enolische Hydroxylgruppen und Gruppen, die durch desmotrope Umlagerung in eine saure Form übergehen. Neutrale alkoholische Hydroxylgruppen sind bei höheren Temperaturen reaktionsfähig.

Stabilisierte Aluminiumalkoholate haben sich als metallaktive Verbindungen besonders bewährt. Ihre Darstellung und Eigenschaften werden be-

schrieben. Besonders eingegangen wird auf die Reaktionsmöglichkeiten von metallaktiven Verbindungen mit ölhaltigen Bindemitteln, Fettsäuren, Polyester, Zellulose-Derivaten, Phenolharzen und Epoxyharzen.

A. Giller (Wiesbaden)

Nasini, A. und C. Mussa I. V. (Istituto Chimico dell'Università di Torino, Laboratorio Montecatini). **Über einige Fraktionierungen von Hochdruckpolyäthylen.** (Makromol. Chem. 22, 59 bis 80, 1957.)

Vier Polyäthylene verschiedener Viskositätszahl werden nach drei Methoden fraktioniert. Die besten Ergebnisse werden durch fraktionierte Fällung mit Polyoxyäthylenglykolen erhalten. Diese Fraktionierungsmethode beruht auf der Verteilung des Polymeren zwischen zwei flüssigen, nicht mischbaren Phasen. Es wird gezeigt, daß die Trennung der Fraktionen um so unvollkommener ist, je höher ihr Molekulargewicht ist, und dass eine weitere Trennung überhaupt unmöglich wird, wenn der noch unfraktionierte Teil des Polymeren eine bestimmte Viskositätszahl überschreitet. Aus den Fraktionierungsergebnissen folgt, daß Hochdruckpolyäthylen eine sehr breite Verteilung hat, die um so breiter ist, je höher der mittlere Polymerisationsgrad ist.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Leuchs, O. (Laboratorium für hochpolymere Werkstoffe der Hackethal-Draht- und Kabelwerke A.G.). **Zur Weichmachung von Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe 46, 547-554, 1956.)

Eine zusammenfassende Darstellung der Theorie der PVC-Weichmachung. Die zwischenmolekularen Kräfte, welche zwischen dem Weichmacher und dem PVC wirken, werden diskutiert, der Aufbau der Weichmachermoleküle wird geschildert und die Wirkungsweise der Weichmacher im PVC wird erläutert. Für den Bau der Weichmachermoleküle werden spezielle Vorstellungen entwickelt: Die Verträglichkeit des Weichmachers im PVC hängt vom Verhältnis der polaren und unpolaren Gruppen im Weichmachermolekül ab. Erstere sind für die Haftung verantwortlich, bei letzteren kann man wiederum polarisierbare (aromatische) und nicht polarisierbare (aliphatische) Gruppen unterscheiden. Das bedingt zwei Typen von Weichmachern, polar-aliphatische und polar-aromatische, welche sich in ihrer Verarbeitbarkeit und ihrer Weichmacherwirkung beträchtlich unterscheiden; man nennt sie „Abschirmweichmacher“ und „Scharnierweichmacher“. Die gebräuchlichen Weichmacher stellen Übergänge zwischen diesen beiden Typen dar.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Scheele, W. und H. E. Toussaint (Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 9. Mitt. Die Vulkanisation synthetischer Kautschuke durch Thiuramdisulfide (II).** (Kautschuk und Gummi 9, WT 243-247, 1956.)

Die Kinetik der Vulkanisation von Perbunan mit Tetraäthylthiuramdisulfid wird studiert. Ähnlich wie beim Naturkautschuk und Buna S3 werden auch bei der Vulkanisation von Perbunan 66,6% des vorgelegten Thiuramsulfides zu Dithiocarbaminat umgesetzt, und zwar unabhängig von der Temperatur. Die Geschwindigkeiten der Thiuram-Abnahme und der Dithiocarbaminat-Zunahme gehorchen den Gesetzen einer Reaktion erster Ord-

nung. Die Aktivierungsenergien werden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, sie entsprechen den für Naturkautschuk bestimmten Werten. Die Geschwindigkeitskonstanten werden mit denen verglichen, die bei der Vulkanisation von Naturkautschuk und Buna S3 erhalten wurden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Koldehofe, E. (Hannover). **Der Stickstoffgehalt von Lösungsfraktionen des Naturkautschuks.** (Kautschuk und Gummi 9, WT 248-256, 1956.)

Beim Lagern oder beim Transport werden Ballen aus „Sheet-Kautschuk“ im Gegensatz zu denen aus „Crepe-Kautschuk“ stark deformiert. Die Ursache hierfür wird in verschieden starker Vernetzung der beiden Kautschuk-Sorten vermutet; es wird angenommen, daß diese unterschiedliche Vernetzung durch Einbau von stickstoffhaltigen Emulgator-Komplexen aus dem Latex-Serum hervorgerufen wird. — Es werden Versuche beschrieben, die eine Klassifizierung des Stickstoffs im Naturkautschuk ermöglichen. 3 Gruppen können unterschieden werden:

1. Azetonlösliche Stickstoffanteile in verhältnismäßig leicht reversiblen Vernetzungsbrücken.
2. Fraktionslösliche Stickstoffanteile in schwerer solvatisierbaren Vernetzungsbrücken.
3. In organischen Lösungsmitteln unlösliche Stickstoffanteile.

Im ersten Fall liegt labile, reversible Adsorption vor, und im 3. Fall eine stabile Chemosorption. — Die Ergebnisse werden vom Standpunkt der Latexpartikel-Strukturen diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Backes, W. (Aachen). **Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit von Vulkanisaten aus Naturkautschuk und synthetischem Kautschuk.** (Kautschuk und Gummi 9, WT 257-260, 1956.)

Ein Meßverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl bzw. der Wärmeleitfähigkeit von Naturkautschuk- und Kunstkautschuk-Vulkanisaten wird beschrieben. Es wird gezeigt, daß die mit Ruß gefüllten Naturkautschuk-Vulkanisate eine höhere Temperaturleitzahl haben als die entsprechenden Vulkanisate ohne Rußfüllung; die Werte steigen mit zunehmendem Rußvolumen. Noch höhere Werte als die mit Ruß gefüllten Vulkanisate zeigen die mit Zinkoxyd gefüllten Naturkautschuk-Vulkanisate. Die mit Öl weichgemachten Kunstkautschuk-Vulkanisate haben eine mit zunehmendem Ölgehalt abnehmende Temperaturleitzahl.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Lorenz, O., W. Scheele und W. Redetzky (Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 10. Mitt. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (V).** (Kautschuk und Gummi 9, WT 269-272, 1956.)

Es wird untersucht, ob die bei der Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide erfolgende Vernetzung mit der Bildung von Dithiocarbaminat zusammenhängt. — Die Zunahme der Vernetzung im Verlauf der Vulkanisation äußert sich in einer Änderung der Quellung. Es kann gezeigt werden, daß die Vernetzung eine Reaktion erster Ordnung ist und mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft wie die Dithiocarbaminat-Bildung; daraus folgt, daß bei der Aufriechung von Vernetzungen Dithiocarbaminat gebildet wird. Die

Abnahme der Thiuramdisulfid-Konzentration verläuft jedoch wesentlich schneller, so daß die Thiuram-Abnahme als eine vorgelagerte Reaktion angesehen wird.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Catton, N. L. (Mechanical Goods Division Lead Elastomers Laboratory, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA). **Neoprene und Hypalon – die neuesten Entwicklungen.** (Kautschuk und Gummi 9, WT 280–288, 1956.)

Verschiedene neue Neopren-Typen, WX, WRT und WHV werden hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues und der Vorteile ihres technischen Einsatzes beschrieben. Desgleichen wird Hypalon, ein synthetisches Kautschuk auf Polyäthylengrundbasis, eingehend behandelt. Bei letzterem (Hypalon 20) handelt es sich um ein sulfochloriertes Hochdruckpolyäthylen, das auf je 7 C-Atome ein Cl-Atom und auf ca. 90 C-Atome eine SO_2Cl -Gruppe enthält; die Kettenlänge des gesamten Moleküls liegt bei 1500. Die Sulfonylgruppen werden eingeführt, um reaktionsfähige Stellen zu schaffen, durch welche die Vulkanisation herbeigeführt werden kann. – Das Verhalten der beschriebenen Polymeren bei erhöhten Temperaturen und die Vulkanisationsreaktionen werden eingehend diskutiert; die Erfahrungen bei der betrieblichen Verarbeitung werden mitgeteilt. Hypalon zeichnet sich durch gute Ozon- und Hitzebeständigkeit aus und ist außerordentlich widerstandsfähig gegen Chemikalien; es eignet sich als flexibler Überzug über Gewebe, Metalle und Kautschuk, da es sehr wetter- und chemikalienbeständig ist. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Lorenz, O. und E. Echte (Kautschukinstitut der Technischen Hochschule Hannover). **Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk-Hilfsstoffen.** (Kautschuk und Gummi 9, WT 300–304, 1956.)

Mehrere Analyseverfahren zur Bestimmung einiger Kautschuk-Hilfsstoffe werden beschrieben: Mercaptobenzothiazol kann entweder als Silbersalz gefällt werden, oder es kann mit Jodlösung zum Disulfid oxydiert werden; beide Reaktionen sind zur quantitativen Bestimmung geeignet. Für Zinkmercaptobenzothiazolmercaptid wird eine jodometrische Methode angegeben. Dibenzothiazoldisulfid wird in saurer Lösung mit Zinn(II)-chlorid reduziert; als dabei entstehende Mercaptobenzothiazol wird wie oben angegeben bestimmt. Ein Verfahren zur Analyse von Gemischen der drei erwähnten Verbindungen wird ebenfalls angegeben. Unter gewissen Bedingungen ist auch eine quantitative Bestimmung des ungebundenen Schwefels in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol und fettsauren Salzen möglich; der Schwefel wird in Thiocyanat überführt, welches argentometrisch titriert werden kann.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Studebaker, M. L. und L. G. Nabors (Akron). **Die Chemie der Verstärkung. III. Modell-Systeme aus Ruß und Squalen.** (Kautschuk und Gummi 9, WT 305–311, 1956.)

Verschiedene Rußsorten werden mit Squalen sowie Vulkanisierungsmitteln gemischt und einer einündigen Wärmebehandlung bei 150° unterworfen. Nach 30stündiger Extraktion mit Toluol wird der Rückstand analysiert. – Es zeigt sich, daß der Wasserstoffgehalt vom Ruß während der Behandlung mit Squalen zunimmt, und zwar unabhängig vom Schwefel- oder Beschleuniger-Gehalt. Dies be-

deutet, daß sich Squalen über C-C-Bindungen mit dem Ruß verbindet. Es wird ferner gezeigt, daß auch der Schwefelgehalt der extrahierten Feststoffe zunimmt, wenn man das Modellsystem Ruß-Squalen-Schwefel eine Stunde lang auf 150° erhitzt; diese Zunahme steigt mit zunehmender Beschleunigerkonzentration und ist unabhängig vom Squalen-Gehalt. Die Beschleuniger erhöhen die Reaktionsfähigkeit des Schwefels. – Die Versuchsergebnisse bestätigen, daß die Reaktionsfähigkeit an der Rußoberfläche besonders groß ist.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Le Bras, J. (Institut Français du Caoutchouc). **Über die direkte Verstärkung von Latex.** (Kautschuk und Gummi 10, WT 6–13, 1957.)

Die Verstärkung von Latex mit verschiedenen, mehr oder weniger stark kondensierten Harzen wird beschrieben; verwendet wurde natürliche Latex, der mit Ammoniak stabilisiert und mit Trypsin thermosensibilisiert ist. Die zur Verstärkung benötigten synthetischen Harze werden direkt im Latex aus den zugesetzten Grundstoffen gebildet; speziell handelt es sich um Vinylharze, Aminoplaste und Phenoplaste. Die besten Ergebnisse wurden mit Resorcin-Formaldehyd-Harzen erzielt. Von großem Einfluß auf die Verstärkereigenschaften sind: Konzentration der Reagentien, Kondensationsdauer, Temperatur und pH-Wert sowie das Mol-Verhältnis der Bestandteile. Die Bedingungen für die optimalen Ergebnisse werden mitgeteilt. – Das verstärkte Produkt hat einen geringeren Abrieb als das nicht verstärkte, ist jedoch spröder als die mit Ruß verstärkten Kautschuke.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Greensmith, H. W. (The British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England). **Das Brechen von Kautschuk. IV. Reiß Eigenschaften von Vulkanisaten, die Ruß enthalten.** (J. Polymer Sci. 21, 175–187, 1956.)

Eine bereits früher beschriebene Methode zur Beurteilung der Reiß Eigenschaften wird benutzt, um den Einfluß verschiedener Rußsorten auf die Reiß Eigenschaften von Vulkanisaten zu studieren. Untersucht werden Ruß-gefüllte Naturkautschuk- und GR-S-Vulkanisate. Es wird gezeigt, daß je nach den Bedingungen des Reißens zwei Reißvorgänge unterschieden werden können; beim ersten, dem sog. „basischen“ Prozeß steigt die Reißenergie mit fortschreitendem Reiß, beim zweiten dagegen sinkt die Energie. Letzterer ist bedingt durch Struktureigenschaften, z. B. Kristallisation. Der Füllstoff kann das Reißverhalten auf drei Arten beeinflussen: 1. Beeinflussung des eigentlichen Reißvorganges, 2. Beeinflussung der Struktur, 3. Festigung der Struktur. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Berry, J. P. (The British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England). **Die Spannungs-Relaxation von Schwefel-Vulkanisaten des natürlichen Kautschuks.** (J. Polymer Sci. 21, 505–517, 1956.)

Die Abhängigkeit der Spannungsrelaxation vom Sauerstoffdruck wird studiert, um den Mechanismus des oxydativen Abbaus von Schwefel-vulkanisaten aufzuklären. Die zeitliche Abnahme der Spannung bei konstanter Ausdehnung wird im Vakuum und bei verschiedenen Sauerstoffdrücken gemessen. Auch der Einfluß einer Wärme-Vorbehandlung im Vakuum bzw. in Sauerstoffatmosphäre wird untersucht, und es zeigt sich, daß die

Relaxation auch bei Abwesenheit von Sauerstoff fortschreitet. Die aus den Ergebnissen entwickelte Theorie der Spannungsrelaxation wird eingehend diskutiert, und es wird gefolgert, daß sich der oxydative Abbau in zwei Stufen vollzieht, 1. die Oxydation an den Querbindungen und 2. die Spaltung der oxydierten Querbindungen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Alleweit, A. L. (Research and Development Division, American Viscose Co., Marcus Hook, Pa.). **Fasern aus Zellulose-Phenylthiourethan.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 71–78, 1957.)

Fasern aus obigem Rohstoff haben eine auffällige Beständigkeit gegenüber Salzsäure, während ihre Alkalibeständigkeit schlechter als die von Fasern aus Zellulose-zweieinhalb-Azetat ist, denen sie hinsichtlich textilmechanischer Eigenschaften und Anfärbbarkeit ähneln.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Juilfs, J. (Krefeld). **Zur Bestimmung der Reißlast von Fasern, Fäden und Garnen.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1376–1380, 1956.)

Auf Grund einer sorgfältigen Analyse des Reißvorgangs gibt Verfasser an, in welcher Weise die mit verschiedenartigen Reißprüfgeräten erhaltenen Ergebnisse (Kraft-Dehnungslinien) ausgewertet bzw. umgearbeitet werden können, so daß sie nicht nur miteinander vergleichbar sind, sondern in ihrer Aussage zur Deckung gebracht werden können. Hierzu ist erforderlich, die Apparaterkmale zu berücksichtigen, insbesondere z. B. das Trägheitsmoment zu Beginn des Reißversuchs und die Geschwindigkeit der oberen Klemme.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Mukerjee, H. (Department of Applied Chemistry, University College of Science & Technologie, Calcutta). **Untersuchungen über die Natur des Humus und des Ton-Humus-Komplexes.** (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 744–748, 1956.)

Der saure Charakter des Humus wird der Anwesenheit von phenolischen und Carboxyl-Gruppen zugeschrieben. Es zeigte sich, daß die Adsorption von Humus in Tonsuspensionen bei Anwesenheit von Metallionen erhöht wird. Ein Teil des adsorbierten Humus kann nicht mehr mit Alkali extrahiert werden. Die Experimente wurden mit natürlichem und methyliertem Humus ausgeführt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Tepe, W. und E. Leidenfrost. **Einfluß des H^+/HCO_3^- -Verhältnisses und der Selektivität bei der Bestimmung der Bodenleistung mit Ionenaustauschern.** (Z. Pflanzennähr., Düng., Bodenkunde **75**, 222–227, 1956.)

Es ließ sich nachweisen, daß das Verhältnis von H^+/HCO_3^- der Austauschereinheit von entscheidender Bedeutung für die Umtauschvorgänge mit den Ionen des Bodens ist. Die aktiven ionogenen Gruppen der verschiedenen Austauscher beeinflussen die Umtauschvorgänge, wobei sich die stark sauren und stark basischen Gruppen am

günstigsten für die A.E. erwiesen. Da die Umtauschvorgänge dominierend vom Diffusionsvermögen der Ionen und dem H^+/HCO_3^- -Verhältnis bestimmt werden, wirkt sich die Selektivität der Ionenaustauscher hierauf kaum aus.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Maurer, R. D. (Corning Glass Works, Corning, N. Y., USA). **Lichtstreuung durch Gläser.** (J. Chem. Phys. **25**, 1206–1209, 1956.)

Durch Lichtstreuungsmessungen konnte bereits früher gezeigt werden, daß Gläser außer Dichteschwankungen infolge der Molekularbewegung bei Raumtemperatur noch andere Inhomogenitäten enthalten. Diese wurden nunmehr durch die Messung der Streuung bei einer Reihe von handelsüblichen Gläsern verfolgt. Bei den meisten Sorten war die Winkelabhängigkeit der Streuintensität die gleiche wie die von beliebig orientierten anisotropen Zentren, die klein im Vergleich zur Lichtwellenlänge sind. Die gleiche Winkelabhängigkeit des Streulichtes findet man bei Flüssigkeiten. Durch Erwärmen ändert sich die Streuintensität, was beweist, daß die Inhomogenität zum starren Zustande gehört. Die Meßdaten lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Inhomogenitäten hauptsächlich thermische Schwankungen in der Flüssigkeit wiedergeben, die im Glase bei hohen Temperaturen eingetreten sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mukerjee, H. (Department of Applied Chemistry, University College of Science & Technologie, Calcutta). **Untersuchungen über die Hydratation und Quellung organischer Komplexe von Montmorillonit.** (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 749–752, 1956.)

Der hydrophile Charakter des Montmorillonit erscheint im allgemeinen abgeschwächt nach Einführung organischer Gruppen, und die entstandenen Montmorillonit-Komplexe sind bis zu einem gewissen Grade organophil. Wasserlösliches hydrophiles Polyacrylnitril (Krilium) wird in nicht unerheblichem Ausmaß an Ton adsorbiert. Das entstehende Produkt ist stärker hydrophil als das Ausgangsmaterial.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Ryshkewitch, E. (Ceramic Tile Co., Canton, Ohio). **Spanabhebende Werkzeuge aus Sintertonerde.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 3–5, 1957.)

Werkzeuge aus Sintertonerde sind widerstandsfähig genug, Materialien mit geringer Schub- und Zugfestigkeit, z. B. keramische Schrüware, zu bearbeiten. Dagegen war es bisher noch nicht gelungen, einwandfreie Schneidwerkzeuge aus Sintertonerde für Metalle herzustellen. Neue und verbesserte Herstellungsverfahren ergaben jedoch, daß sie den Werkzeugen aus zementiertem Karbid sowohl in Bezug auf die Arbeitsgeschwindigkeit als auch auf die Lebensdauer der Schneidkante überlegen sind. Die hohe Sprödigkeit der sinterkeramischen Werkstoffe schließen aber einen unterbrochenen Schnitt aus, und Vibrationen müssen vermieden werden. Sinterkeramische Werkzeuge werden z. Zt. vor allem in Amerika hergestellt und scheinen neue Ausblicke auf dem Gebiet der spanabhebenden Bearbeitung der Metalle, besonders der legierten Stähle zu eröffnen. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Oldekop, W. (Laboratorium der Siemens-
schuckert-Werke A. G. Nürnberg). **Theoretische
Betrachtungen über die Zähigkeit von Gläsern.**
(Glastechnische Ber. 30, 8-14, 1957.)

Während die übliche Darstellungsweise der Vis-
kosität verschiedener Gläser nach $\log \eta/\eta^0$ die Kur-
venzüge alle einzeln liegen, erhält man bei der
Darstellung nach $\log \eta/Tg/T$ eine eng zusammen-
liegende Kurvenschar (Tg = abs. Temp. am Trans-
formationspunkt), was auf einen tieferen physika-
lischen Zusammenhang schließen läßt. Die früheren
molekularistischen Ansätze sind nicht in der Lage,
den Zähigkeitsverlauf befriedigend darzustellen,
weil die zwischen den Ionen bestehenden Kopp-
elungserscheinungen nicht berücksichtigt werden.
Erst wenn man die von W. Holzmüller (Z.
phys. Chem. 203, 1954, 163) unter Berücksichti-
gung dieser Koppelungseffekte aufgestellte Theorie
mit der temperaturbedingten Entflechtung des
Netzwerkes in Verbindung bringt, d. h. wenn man
die starke Abhängigkeit der Platzwechselwahr-
scheinlichkeiten vom Koppelungsgrad berücksich-
tigt, läßt sich eine auch quantitativ befriedigende
Erklärung der experimentellen Beobachtung geben.
Innerhalb des Transformationsgebietes ist der
Koppelungsgrad eine Temperaturfunktion. Die
temperaturabhängigkeit (TA) der Platzwechsel-
wahrscheinlichkeit und die TA des Koppelungs-
grades bedingen die TA der Zähigkeit. Unter-
halb des Transformationsgebietes ist der Kopp-
elungsgrad eingefroren, seine TA ist nicht mehr vor-
handen, und nur die TA der Platzwechselwahr-
scheinlichkeit bedingt die TA der Zähigkeit und
der Leitfähigkeit. Deshalb äußert sich das Ein-
treten des Koppelungsgrades als Knickpunkt in
den Eigenschaftskurven.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Pohlmann, R. (Darmstadt). **Ein Beitrag zum
Mechanismus der Ultraschallreinigung.** (Metall-
oberfläche 10, 273, 1956.) (4 S.)

Aufgezeigt werden einige Zusammenhänge,
welche den Grund für die überraschend gute Ein-
wirkung des Ultraschalls zur Lösung reinigungs-
technischer Probleme bilden.

F. Peters (Hagen/W.)

Otsuka, R. (Scientific Res. Institute Ltd.,
Yokohama, Tokyo, Japan). **Schutzschichtbildung auf
Titan in Salzsäure.** (Z. Metallkde. 47, 714-715,
1956.)

Auf Titanblech bildet sich beim Tauchen in
weniger konzentrierter Salzsäure eine festere und
dichtere Schutzschicht als in konzentrierterer
Säure. Elektronenbeugungsuntersuchungen erge-
ben, daß diese Schutzschicht aus Titanhydrid be-
steht.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Siemes, W. und E. Borchers (Institut für
techn. Chemie der Techn. Universität Berlin-
Charlottenburg). **Begasung von Flüssigkeiten durch
poröse Sintermetalle.** (Chem. Ing. Techn. 28, 783
bis 786, 1956.)

Filter aus porösen Sintermetallen unterscheiden
sich u. a. durch ihre Temperaturwechselbeständig-
keit, Elastizität und Bearbeitbarkeit vorteilhaft
von keramischen Filtern zur Begasung von Flüssig-
keiten. Es wird eine Versuchsanordnung beschrie-
ben, mit deren Hilfe die Abhängigkeit der Größe

der entstehenden Blasen von der Porengröße und
der Durchsatz für Wasser und einige wäßrige
Lösungen sowie der Druckverlust bei der Blasen-
bildung gemessen werden. Es ergibt sich für die
praktische Anwendung, daß mit möglichst groß-
porigen Platten gearbeitet werden sollte, da der
starke Erhöhung des Druckverlustes beim Über-
gang zu Platten mit engeren Poren keine ent-
sprechende Vergrößerung der Phasengrenzfläche
gegenübersteht. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Fürst, K. (Karlsruhe). **Reinigungsanlagen mit
Ultraschall.** (Metalloberfläche 10, 277, 1956.) (1 S.)

Auf Grund der theoretischen Erkenntnisse so-
wie der praktischen Erfahrung kann ausgesagt
werden, daß mittels Ultraschall nahezu jedes Rei-
nigungsproblem in der metallverarbeitenden In-
dustrie zu lösen ist. F. Peters (Hagen/W.)

Reimer, L. (Phys. Inst. d. Universität Münster/
Westf.). **Elektronenmikroskopische Untersuchung
der Struktur von dünnen, elektrolytisch nieder-
geschlagenen Metallschichten.** (Z. Metallkde. 47,
631-636, 1956.)

Galvanisch aufgetragene Schichten liefern we-
sentlich bessere Oberflächenabdrücke als das üb-
liche Abdruckverfahren mit plastischen Kunst-
stoffen; aus dem Vergleich von Hell- und Dunkel-
feldaufnahmen können Aufschlüsse über Kristallit-
größe der Schichten und den orientierenden Ein-
fluß der Unterlage im Grenzgebiet kleinster Schicht-
dicken erhalten werden.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Seeger, A. (Max-Planck-Inst. f. Metallfor-
schung, Stuttgart). **Versetzung und allotrope Um-
wandlungen II.** (Z. Metallkunde 47, 653-660, 1956.)

Es wird ein detaillierter Vergleich zwischen den
Verhältnissen bei plastischer Verformung und bei
allotroper Umwandlung von Kristallen, insbeson-
dere im Hinblick auf Keimbildungsprobleme und
Temperatureinfluß, gegeben. Die Erörterungen wer-
den am Beispiel der Kobaltumwandlung illustriert.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Dietrich, H. und E. Kneller (Max-Planck-
Institut f. Metallforsch., Stuttgart). **Der Einfluß
plastischer Verformung auf die magnetischen Eigen-
schaften von Nickel-Einkristallen. II. Verfestigungs-
kurve und Temperaturabhängigkeit der Koerzitiv-
kraft.** (Z. Metallkde. 47, 716-728, 1956.)

An Nickel-Einkristallen verschiedener Orientie-
rung wird der Einfluß plastischer Verformung auf
Größe und Temperaturabhängigkeit der Koerzitiv-
kraft untersucht. Es ergibt sich ein Zusammenhang
zwischen Koerzitivkraft und Versetzungslinien-
dichte. Die Anisotropie der Koerzitivkraft sowie
der Einfluß einer elastischen Druckspannung auf
die Koerzitivkraft wird an unverformten Ein-
kristallen bestimmt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Roeder, A. und W. Morawietz (Forschungs-
laborator. d. Duisburger Kupferhütte). **Viskositäts-
und Dichtemessungen an schmelzflüssigen Kalium-
amalgamen.** (Z. Metallkde. 47, 734-741, 1956.)

Die Isothermen der Viskosität zeigen in der
Nähe der Zusammensetzung Hg_2K ein Maximum,
während die Volumkontraktion bei HgK ein Maxi-
mum hat. Die Ergebnisse werden diskutiert und
eine Deutung für dieses Verhalten gegeben.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Dotson, J. A., W. A. Koehler und J. H. Holden (US. Bureau of Mines, Morgantown, W. Va. USA.). **Bestimmung der Wasserdampf-Kohle-Reaktionsgeschwindigkeit nach einer Sink-Partikel-Methode.** (Ind. Eng. Chem. 49, 148–154, 1957).

Im Temperaturbereich zwischen 980°C und 137°C (1800–2500°F) wurde bei einer Partikelgröße zwischen 200 und 230 Maschen pro mm² die Kinetik der Dampf-Kohle-Reaktion untersucht. Dampf und vorgewärmter Kohlenstaub strömten in gleicher Richtung durch ein von außen geheiztes Rohr. Die Kohleumwandlung wurde auf Grund der Gewichtsdiﬀerenz der Kohle vor und nach dem Durchlaufen des geheizten Raumes bestimmt. Die Änderung der Gaszusammensetzung konnte vernachlässigt werden, da ein ausreichender Überschuß an Dampf eingesetzt wurde. Durch Extrapolation wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei beginnender Reaktion ermittelt. Für die beiden untersuchten Kohlearten, Petroleumkoks und Elektrodengraphit, ergaben sich Aktivierungsenergien in Größenordnungen, wie sie von chemischen Reaktionen her geläufig sind. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten – für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde der Anfangswert der Reaktionsgeschwindigkeit gesetzt – erweist sich als lineare Funktion der reziproken Temperatur (Arrhenius-Beziehung). Die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Kohlearten unterscheiden sich ebenso wie ihre Änderung mit fortschreitender Reaktion stark voneinander.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Browning, J. A., T. L. Tyler und W. G. Krall (Dartmouth College, Hannover, N. H., USA.). **Der Einfluß der Partikelgröße auf die Verbrennung von einheitlichen Suspensionen.** (Ind. Eng. Chem. 49, 142–147, 1957.)

Die untere Explosionsgrenze und der maximale Druckanstieg von nahezu monodispersen Suspensionen von Armowax-Partikeln (Methylenbis-stearamid) in Luft wurden bestimmt. Bei Partikeldurchmessern im Bereich zwischen 10 und 90 µ ist der maximale Druck während der Verbrennung in konstantem Volumen umgekehrt proportional dem Partikeldurchmesser. Bei einer Partikelgröße von 60 µ ist das Luft-Brennstoffverhältnis für die untere Explosionsgrenze mit 58:1 maximal. Für größere und kleinere Partikel wird es kleiner und erreicht bei 10- und 90 µ-Partikeln jeweils den Wert 25:1. Eine obere Explosionsgrenze wurde im Bereich der untersuchten Mischungsverhältnisse nicht festgestellt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Nottes, E. G. (Anwendungstechnische Abteilung der Badischen Anilin- u. Sodafabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.). **Zur Auswahl und Bewertung von Gum-Inhibitoren und Metallreaktivatoren für Kraftstoffe.** (Erdöl und Kohle 9, 853–857, 1956.)

Bei den verschiedenen Verfahren zur Aufbereitung von Kraftstoffen entstehen u. a. auch reaktionsfähige Verbindungen, z. B. Olefine oder substituierte aromatische Körper mit aktiven

Stellen. Beim Lagern solcher Benzine können auch nach Raffination unter dem Einfluß von Sauerstoff, Licht, Wärme oder Metallen, insbes. Kupfer, Oxydations-, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen eintreten, welche zur Bildung von Gum führen. Als Gum-Inhibitoren dienen im Wesentlichen Derivate von Aminophenol, N-substituierte Phenylendiamine und mehrfach alkylierte Phenole. Ihre Eigenschaften und Wirkungsweise werden erörtert. Als Metalldeaktivatoren dienen vor allem Schiffsche Basen des Salizylaldehyds. Sie inaktivieren das Kupfer durch Chelatbildung, wodurch gleichzeitig eine Verminderung der Gum-Inhibitorwirkung durch das Metall und unerwünschte Verfärbungen beim Lagern des Kraftstoffs vermieden werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

20. Sonstiges

Callinan, T. D., R. T. Lucas (Washington). **Eigenschaften von Glasfaserpapier.** (Journ. of Electrochem. Soc. Vol. 103, 543, 1956.) (2 S.)

Die Herstellung und Eigenschaften von Glasfaserpapier werden beschrieben. Die elektrischen Eigenschaften eines Kondensators, der unter Verwendung dieses Papiers hergestellt wurde, werden wiedergegeben. Das Glasfaserpapier wurde imprägniert mit Firnis und wurde widerstandsfähig und wasserabweisend. F. Peters (Hagen/W.)

Klein, E. (Aus dem Wissenschaftlich-Photographischen Laboratorium der Agfa AG für Photofabrikation, Leverkusen). **Neue elektronenmikroskopische Untersuchungen zur photographischen Entwicklung.** (Z. Elektrochemie, 60, 998–1003, 1956.)

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Aufschlüsse über die Feinstruktur anentwickelter und durchentwickelter Halogensilberkristalle gewonnen. Wegen der möglichen Überlagerung der entstehenden Silberteilechen und der Gefahr der Veränderung von Silber und Halogensilber durch den Elektronenstrahl ist die Auswertung direkter elektronenmikroskopischer Aufnahmen schwierig und sehr begrenzt. Es wurde daher ein Abdruckverfahren angewendet, und zwar vorzugsweise das Kohlenhüllenverfahren von Bradley. Die Ergebnisse werden durch 18 Abbildungen belegt und erläutert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Struktur von Cella-Filtern in verschiedenen Quellungsmitteln

Von H. Spandau und R. Kurz (Braunschweig)

Kolloid-Z. 150, 10

Durch ein bedauerliches Versehen wurden die Abbildungen 19 und 20 miteinander vertauscht.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Hofhofallee 35

Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mai 1957 beginnen zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Eine Sammlung von Monographien aus
dem Gesamtgebiet der reinen und an-
gewandten physikalischen Chemie

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**

Methoden der Messung und Auswirkung.
VIII, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,-

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt**

Juni 1957 beginnen zu erscheinen:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Diemair-Frankfurt a. M.
Prof. Dr. J. Kuprianoff-Karlsruhe
Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
Prof. Dr. C. H. Mellinghoff-Wuppertal

Eine Sammlung von Monographien aus
dem Gesamtgebiet der Ernährungswissen-
schaft und ihrer Anwendungsgebiete

Band 1: K. Lang:

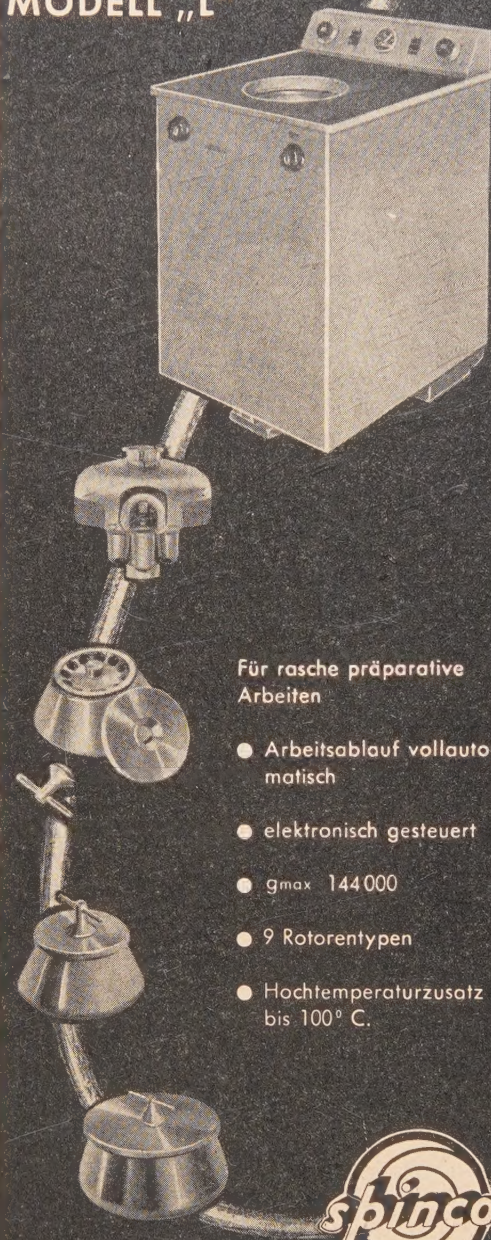
Biochemie der Ernährung

Etwa XVI, 380 Seiten mit 9 Abb. 1957.
Ganzln. ca. DM 38,-

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt**

spinco ULTRA-ZENTRIFUGE MODELL „L“



Für rasche präparative
Arbeiten

- Arbeitsablauf vollauto-
matisch
- elektronisch gesteuert
- g_{max} 144000
- 9 Rotorentypen
- Hochtemperaturzusatz
bis 100° C.



**BECKMAN INSTRUMENTS GMBH
MÜNCHEN 45**

Ein Zweigwerk der Beckman Instruments Inc. Fullerton, Kalifornien USA

NÄHERE EINZELHEITEN UNTER 19 E 12

NOV

27 1957

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.

Berichte, Sammelreferate und Referate an:

Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.

Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.

Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.

Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturkosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den Verlag **Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19 383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95 697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46 626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany